SUBSTITUENTENEFFEKTE AUF H-BRÜCKEN

NMR-SPEKTROSKOPISCHE BESTIMMUNG VON ASSOZIATIONSGLEICHGEWICHTEN UND KORRELATIONSZEITEN VON PYRROLSELBSTASSOZIATEN UND HETEROASSOZIATEN ZU PYRIDIN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

THOMAS ADE
aus Calw

1985

SUBSTITUENTENEFFEKTE AUF H-BRÜCKEN

NMR-SPEKTROSKOPISCHE BESTIMMUNG VON ASSOZIATIONSGLEICHGEWICHTEN UND KORRELATIONSZEITEN VON PYRROLSELBSTASSOZIATEN UND HETEROASSOZIATEN ZU PYRIDIN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

THOMAS ADE
aus Calw

1985

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juli 1985

Dekan: Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter: Prof. Dr. V. Hoffmann
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Oberhammer

Mein besonderer Dank für sein Interesse, seine Anregungen und ständige Hilfsbereitschaft gilt Herrn Prof..Dr. V. Hoffmann. Für technische Hilfeleistungen und Unterstützung bedanke ich mich bei Herrn Dr. B. Haas und Dr. J. Leroy, der für die Herstellung des Bis-Trifluormethyl-Pyrrols sorgte.

I N H A L T

I.....Aufgabenstellung und Einführung

II.....Theoretischer und allgemeiner Teil

II.1.....Modellvorstellungen

II.1.1.....Allgemeine Theorie zum Chemical Shift bei Assoziatbildung.

II.1.2.....Modellvorstellungen an Heteroassoziaten.

II.1.3.....Bindungslängen und geometrische Größen.

II.2.1.....Gleichgewichtskonstanten.

II.2.2.....Unterschiedliche Möglichkeiten der Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten.

II.2.3.....Theorie der K - Bestimmung.

II.2.4.....Berechnete K - Werte für vier Gleichgewichtssysteme.

II.3.1.....Thermodynamische Berechnungen.

II.3.2.....Vergleich und Abschätzung der thermodynamischen Größen.

II.3.3.....Fehler bei K - Werten und thermodynamischen Werten.

II.4.1.....Korrelationsfunktionen.

II.4.2.....Relaxationszeiten

II.4.3.....Inter und intramolekulare Relaxations und Korrelationszeiten.

II.4.4.....Debye Modell

II.4.4.1...Molekülradien und effektive Volumina

II.4.4.2...Effektive und tatsächliche Dimerenkorrelationszeiten

II.4.5.....Vergleich der verschiedenen Volumen - Modellvorstellungen.

II.4.6.....Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit.

II.4.7.....Anisotropie der rotatorischen Selbstdiffusion

II.5.1.....Vergleich der Substituenteneffekte mittels IR - und NMR - Daten.

II.5.2.....Vergleich der Substituenteneffekte bei Korrelationszeiten.

III.....Experimenteller Teil

III.1.....NMR - Messungen allgemein

III.2.....^{14}N - Entkopplung

III.3.....Gesamte Messanordnung und Funktionsweise schematisiert

III.4.....Probenzubereitung

III.5.....Allgemeine und experimentelle Methoden der T_1 - Bestimmung

III.6.....Vor-,Nachteile und gerätebedingte Fehler der

$180° - t_i - 90°$ Methode

III.7.....Fehler bei den Korrelationszeitbestimmungen

IV.....Literatur

I. Aufgabenstellung und Einführung

Von W. Speckle und V. Hoffmann wurden in den letzten Jahren zahlreiche Pyrrole und Pyridine mit IR - spektroskopischen Methoden untersucht. In der Hauptsache wurden Strukturen, Kraftkonstanten und Enthalpien berechnet. Dabei wurde der Assoziatpartner Pyridin verschieden substituiert (1,2)

Mit Hilfe der NMR - Spektroskopie können außer den Gleichgewichtskonstanten von Systemen auch deren Korrelationszeiten und Lebensdauer berechnet werden. Daher bot sich diese Methode auch als ideale Ergänzung zu teilweise schon vorhergegangenen IR - Untersuchungen an. Ziel war es unter anderem, über Gleichgewichtskonstantenbestimmungen die schon bekannten thermodynamischen Werte der Assoziate zu verifizieren und durch zusätzliche Messungen zu ergänzen.

Bedingt durch die Schwierigkeit von Bandenformanalysen waren Korrelationszeitberechnungen über IR - Spektroskopie nicht vorgenommen worden. Relaxationszeitmessungen im Radiowellenbereich ermöglichen die Bestimmung von Korrelationszeiten in flüssigen Systemen (6,7,8,9).

Da NMR - Relaxationszeitmessungen sehr zeitaufwendig sind, wurde nur das Verhalten von Pyrrol selbst, einerseits als Monomeres und andererseits als Assoziatpartner zu Pentadeuteropyridin untersucht.

Über dieses System lagen teilweise schon relativ gesicherte Messwerte und Berechnungen, auch mittels anderer Spektroskopiearten vor (1,2,3,4,5). Als Ergänzung wurde das unsubstituierte Pyrrol nach der Optimierung sämtlicher Messanordnungen und Berechnungsarten durch ein 3,4-Bis-Trifluormethyl-Derivat ersetzt und dieses, bisher weitgehend unbekannte System auf die gleiche Art und Weise untersucht.

II. Theoretischer und allgemeiner Teil

II.1. Modellvorstellungen

Pyrrol ist eine organische Flüssigkeit (Struktur S.5) und besitzt am Ring - Stickstoff ein Proton, das gegenüber geeigneten Partnern acide Eigenschaften aufweist. Diese Acidität ist einerseits immer eine Funktion der Temperatur (11), da die Dissoziationskonstante temperaturabhängig ist, und andererseits auch eine Funktion des Lösungsmittels, das polarisierende Eigenschaften besitzen kann. Diese Eigenschaften des Pyrrols als Protonendonator machen es zum idealen Partner für Wasserstoffbrückenbindungen zu Protonenacceptoren.

Das Ringgerüst des Pyrrols ist durch den Stickstoff aufpolarisiert (10). Durch diesen Effekt wird auch eine Eigenassoziatbildung des Pyrrols leicht ermöglicht. Diese Selbstassoziate können verschiedene Formen annehmen. Sehr wahrscheinlich ist eine Wasserstoffbrückenbindung zum π - Elektronensystem eines benachbarten Moleküls. Daraus würde eine Anordnung resultieren, wie sie z.B. in Abbildung 1,2, und 3 gezeigt wird. Maximale Überlappung der an der Bindung beteiligten Orbitale würde eine Struktur wie in Abb.2 bevorzugen. Etwas geringere Bindungsstabilität, dafür diese pro Aggregat doppelt zu nehmen, weist die koplanare bzw. cyclische Anordnung in Abbildung 2. auf. Eine Bindung von dritten und vierten Molekülen zu diesem Dimeren ist wahrscheinlich. Zwar erhöhen kooperative Effekte die Komplexbildungskonstanten $K_3, K_4 \ldots$, was bei kleinen Pyrrolkonzentrationen nicht stört. Deshalb werden auch sämtliche Gleichgewichtskonstantenberechnungen an einem Dimerenmodell ausgeführt. Die Möglichkeit, zu einem Tri-, Tetra-, und Polymerenmodell überzugehen, besteht

grundsätzlich und wird z.B. von Neurohr (12) an Stacking-Wechselwirkungen angewendet und erläutert. Für sehr kleine Assoziationskonstanten und geringe Pyrrolkonzentrationen genügt ein Dimerenmodell (13).

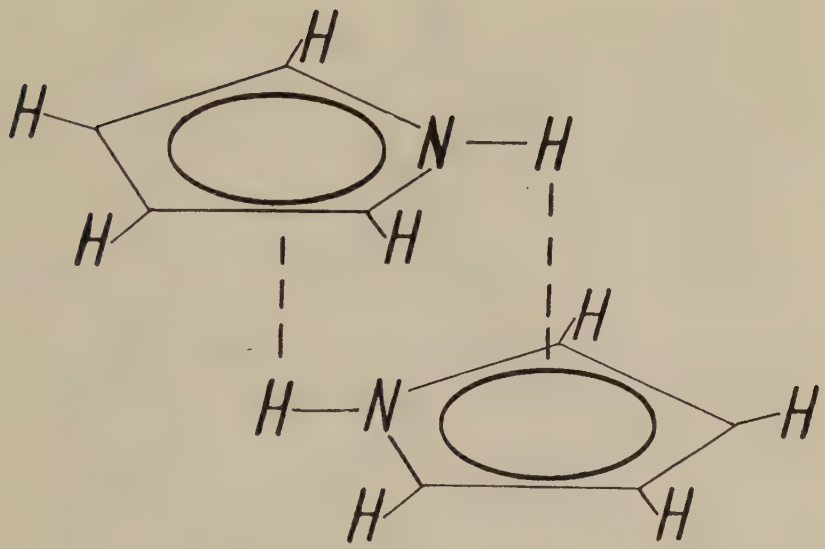

Abb.1.: Mögliche Selbstassoziatstrukturen von Pyrrol

a): Cyclisches Dimeres

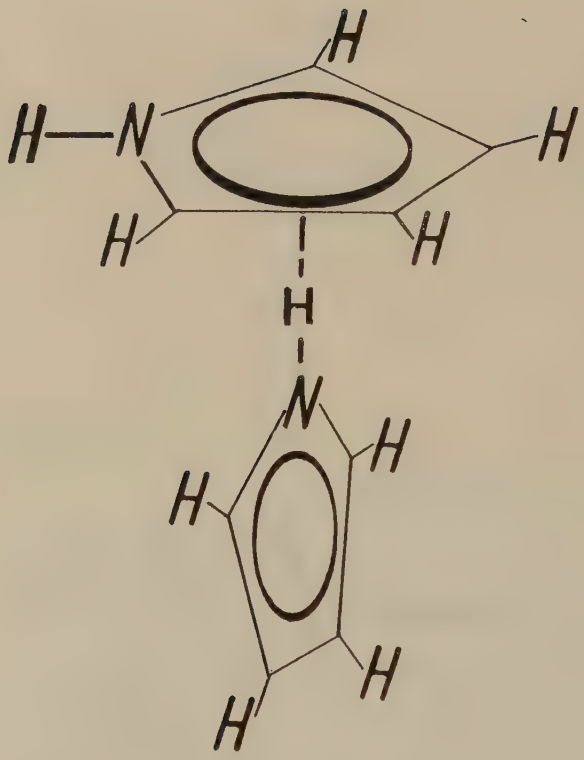

Abb.2.: Mögliche Selbstassoziatstuktur von Pyrrol

b): Offenkettiges Dimeres

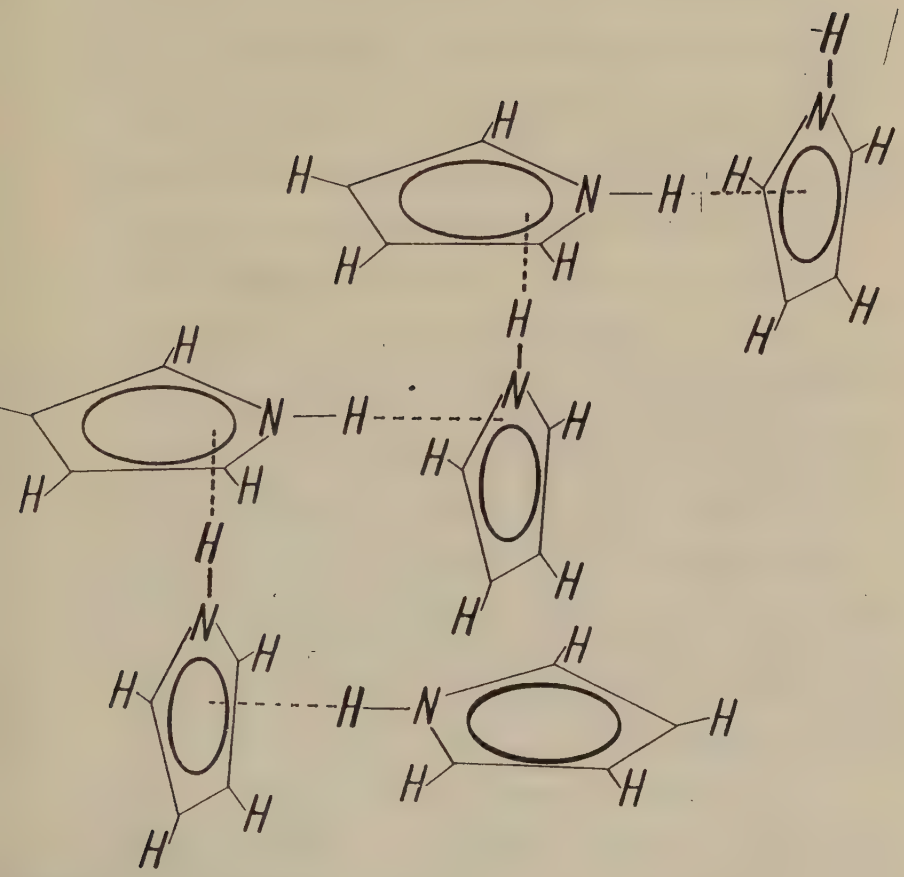

Abb.3.: Mögliche Selbstassoziatstruktur von Pyrrol:

c): Cyclisches oder offenkettiges Oligomeres.

Hier das Beispiel eines offenkettigen Hexameren.

Die unter Abbildung 1 bis 3 gezeigten Strukturvorschläge beruhen besonders im Falle des Selbstassoziats auf IR-Messungen von Müsse (14) und stehen im Einklang mit Vorschlägen von Ratajczak und Ladd (119) . Bei Aufnahmen von geringen Pyrrolkonzentrationen in einer Argonmatrix ist leicht das Pyrrol-Monomere bei einer Wellenzahl von 3521.0 cm^{-1} zu erkennen. Das cyclische Dimere, das zwei gleichgeartete Wasserstoffbrücken besitzt, erscheint bei 3416.0 cm^{-1}. Dagegen sind beim offenkettigen Dimeren zwei verschieden stark verschobene Banden zu beobachten. Der Grund ist die relativ starke Beeinflussung des Brückenprotons, dessen Bindung zum Stickstoff gestreckt wird. Dieses Signal erscheint bei 3379.0 cm^{-1}. Das nicht brückengebundene Stickstoffproton wird, bedingt durch die im Assoziat etwas veränderte Umgebung, nur sehr leicht, um 10.5 Wellenzahlen zu niederer Frequenz verschoben. Nach zweimaligem zwanzigminütigem Tempern wird die Bandenintensität der offenkettigen Schlüsselbanden verstärkt, was auf eine geringfügig bessere thermodynamische Stabilität dieses Assoziattyps schließen läßt.

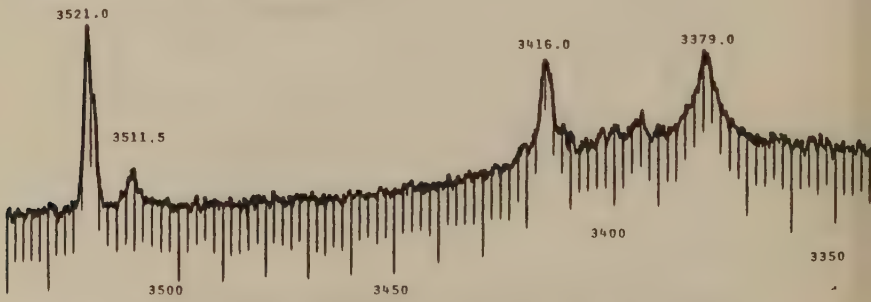

Abb.4.: IR-Matrix-Isolations-Spektrum eines Pyrrol - Argon - gemischs mit dem Verhältnis 1 : 1500 und der Temperatur von 13 K. Temper - Temperatur=38 K.

II.1.1. Allgemeine Theorie zum Chemical Shift bei Assoziatbildung.

Die chemische Verschiebung δ eines beliebigen Protons in einem Molekül hängt von der Elektronenverteilung um seinen Kern ab (15,16,17). Im Falle eines Protons mit dem Rest A wirkt sich direkt sein Abstand zu A, dessen induktiver und mesomerer Effekt und seine Orbitalgeometrie auf den Shift des Monomerensignals aus (18).
Im Falle der Assoziatbildung:

$$A - H + B \rightleftarrows A - H \cdots\cdots B$$

vergrößert sich der A-H-Abstand, was zu einer schwächeren Abschirmung, also stärkeren Entschirmung des Brückenprotons führt. Das Signal wird tieffeldverschoben. Die Stärke der Tieffeldverschiebung hängt von der Assoziatstärke und von der Elektronendichte des Partners B ab.
Eine besonders starke Tieffeldverschiebung wird beobachtet, wenn aromatische Systeme in den Assoziaten vorhanden sind (19). In den leicht beweglichen π-Elektronen werden Ringströme induziert, die das Magnetfeld am Ort des Protons verstärken. So läßt sich auch die starke Tieffeldverschiebung des Stickstoffprotons im Pyrrol-Pyridin-Assoziat erklären. Bei einem 90 MHz-Gerät beträgt sie ca 250 Hz.
Dagegen zeigt das Pyrrol-Selbstassoziat eine leichte Hochfeldverschiebung, die durch den oben beschriebenen Anisotropieeffekt nicht zu erklären ist. Happe (3) erklärt diesen Effekt als π-Wechselwirkung zwischen den Aminprotonen und einem benachbarten aromatischen System. Diese Feldabschwächung überkompensiert hier sogar den erwarteten Anisotropieeffekt. Ein Grund für die besondere Stärke der π-Wechselwirkung ist hier die geometrische Lage der Moleküle zueinander. Bei linearer Anordnung wird ein maximaler Anisotropieeffekt erwartet, was beim Selbstassoziat (siehe Abb. 1-3) sicher nicht der Fall sein kann.

Alle oben aufgeführten Überlegungen gelten im Prinzip sowohl für das von uns untersuchte Pyrrol, wie auch für das 3,4-Bis(trifluormethyl)-pyrrol - Selbstassoziat. Hier ist eine höhere Komplexbildungskonstante zu erwarten, verursacht durch die Wirkung der Fluorgruppen. Durch die sterische Hinderung dieser raumerfüllenden Gruppen sind Assoziate höherer Ordnung nicht mehr sehr wahrscheinlich. Die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten und verschiedener thermodynamischer Größen erfolgt im Teil II.2. und II.3.

II.1.2.: Modellvorstellungen an Heteroassoziaten

Wie auf Seite 4 schon gesagt wurde, bildet Pyrrol H-Brücken besonders bevorzugt zu Partnern, die Protonenacceptorwirkung aufweisen. Ein typisches Beispiel dafür ist Pyridin.
Sein Ringstickstoff neigt in noch stärkerem Maße zur Attraktion von Protonen, als der, schon durch ein Proton "gesättigte" Stickstoff des Pyrrols. Eine Wasserstoffbrückenbindung des Pyrrols zu Pyridin dürfte deshalb auch stabiler sein, als die des Pyrrolselbstassoziats.
Dieses Assoziat wurde schon von Happe (3), Sobczyk (20), Vinogradov and Linnell (5), Ratajczak (21) , Mårtensson (10), Sabin (22) und Speckle (2) untersucht. Alle Autoren schlagen als in erster Linie auftretendes Assoziat ein Pyrrol - Pyridin - Dimeres vor. Unterschiede treten nur in der Art der Anordnung der beiden Aggregatpartner auf. Von Speckle (2) wird eine koplanare Anordnung, wie sie Abbildung 5. zeigt, vorgeschlagen. Andere Autoren (20) halten eine Brückenbindung des Pyrrols zum π - Komplex des Pyridinrings oder eine Anordnung mit senkrecht zueinanderstehenden Ringflächen für wahrscheinlich. Die Abbildungen 5 und 6 zeigen drei verschiedene Möglichkeiten der Dimerenstruktur.

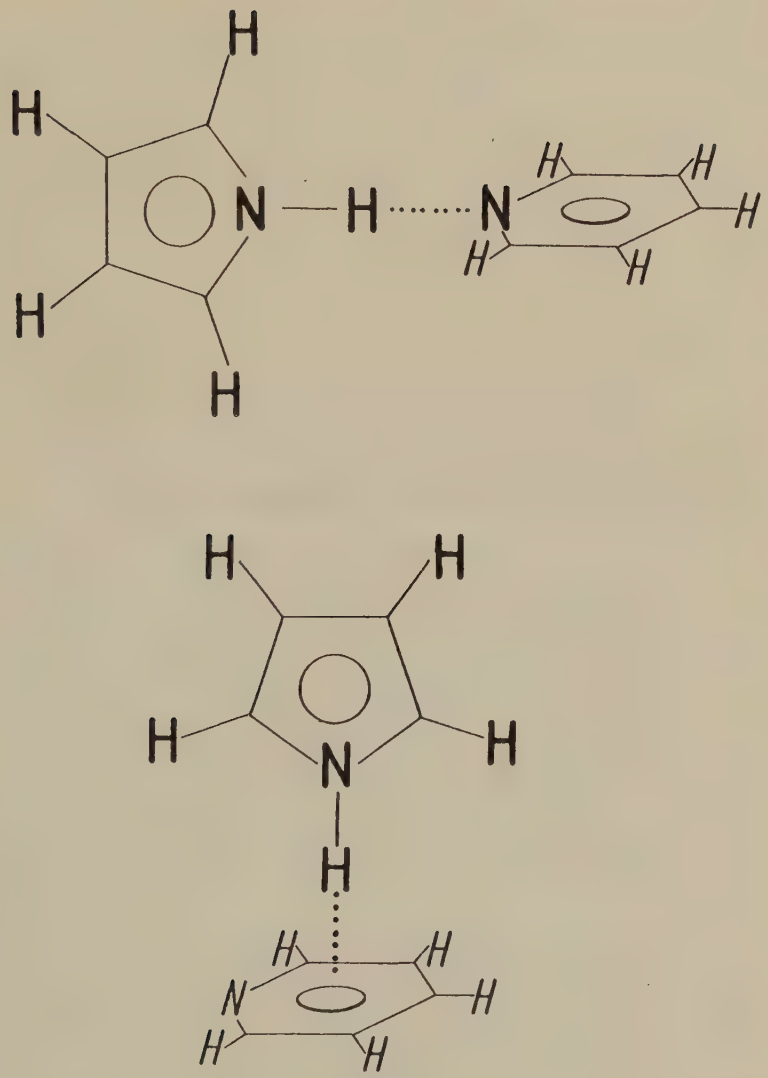

Abb.5.: Zwei mögliche Dimerenstrukturen von Pyrrol - Pyridin - Assoziaten

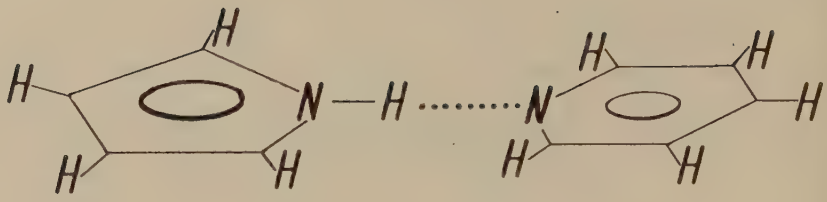

Abb.6.: Koplanare Anordnung eines Pyrrol - Pyridin - Dimeren

II.1.3.: Bindungslängen und geometrische Größen

Sämtliche bis jetzt vorgekommenen Strukturzeichnungen wurden der Einfachheit halber, nicht maßstabsgerecht ausgeführt. Um den Anforderungen eines richtigen Maßstabs sowohl in Bezug auf Bindungen innerhalb der Monomeren, als auch der Wasserstoffbrückenbindung selbst,gerecht zu werden, wird in Abbildung 7. die maßstabsgetreue Struktur des $(CF_3)_2$- Pyrrol - Pyridin - Assoziats gezeigt. Die genauen Angaben über die Struktur der Assoziatpartner wurden aus mikrowellenspektroskopischen Veröffentlichungen(23,24) entnommen. Mit der Annahme, daß durch die neu hinzugekommene Wasserstoffbrücke die intramolekularen Bindungen nicht wesentlich beeinflußt werden, können diese Werte auch für das Assoziat übernommen werden. Das bis(trifluormethyl)-3,4-Pyrrol wurde bis jetzt noch nicht untersucht. Auch indizierte Hersteller waren unbekannt. Daher wurde dieses Präperat von Jaques Leroy (25) freundlicherweise für uns synthetisiert (26). Eine exakte Struktur, wie sie z.B. über Röntgenstrukturanalyse zugänglich wäre, liegt uns nicht vor. Jedoch kann in erster Näherung eine Strukturanalyse, wie sie

von bis(trifluormethyl)-1,2-Benzol schon gemacht wurde (27), die Geometrie der Trifluormethyl - Gruppen ersetzen.

Über die Bindungslänge der Wasserstoffbrücke gibt es mehrere, etwas voneinander abweichende Vorschläge. Almlöf und Mårtensson (10) berechneten mit Hilfe von "Extended Iterative Hückel Approach" einen Stickstoff - Stickstoff - Abstand von 2.9 Å. Andere Autoren (28) einen theoretischen Wert von 3.1 Å und einen beobachteten von 3.07 Å. Der effektive Molekülradius hängt linear von der Brückenbindungslänge ab. Dieser Parameter wird im Teil II.4.4. für die Bestimmung der Molekülvolumina notwendig. Für sämtliche Brücken nehme ich einen N - N - Abstand von 3.0 Å an (nach Lit. 28,29) . Auch in Abb.7. wird für eine Projektionszeichnung dieser Wert verwendet.

Um einen Eindruck der räumlichen Anordnung zu geben, zeigt Abbildung 8. die Photographie eines Orbitalkalottenmodells dieses Moleküls. Die Größen der Van der Waalsradien liegen zwischen 1.15 Å für Wasserstoff und 1.35 Å für Fluor. (30).

Durch die räumlich großen Fluorgruppen ist eine Rotation der Trifluormethylgruppen sterisch weitgehend gehindert.

Die Bildung von Tri bzw. allgemein Oligomeren ist dadurch zusätzlich erschwert.

Eine Aussage über die Existenzwahrscheinlichkeit von verschiedengearteten Dimeren und Oligomeren läßt sich am zuverlässigsten aus IR - Messungen entnehmen. Es sollten je nach Lösungsmittel, Temperatur und Konzentration verschiedene Banden auftreten.

Für IR - Matrix - Aufnahmen wurden bei geringen Pyrrolkonzentrationen und ohne Tempern nur Monomere und Dimere festgestellt.

In Flüssigkeiten, die hier NMR - spektroskopisch untersucht wurden, kann das Gleichgewicht anders gelagert sein. Eine Aussage über die Zähligkeit der Assoziate ist manchmal durch Auftragen von chemischer Verschiebung des Brückenprotons gegen Säurekonzentration möglich (13).

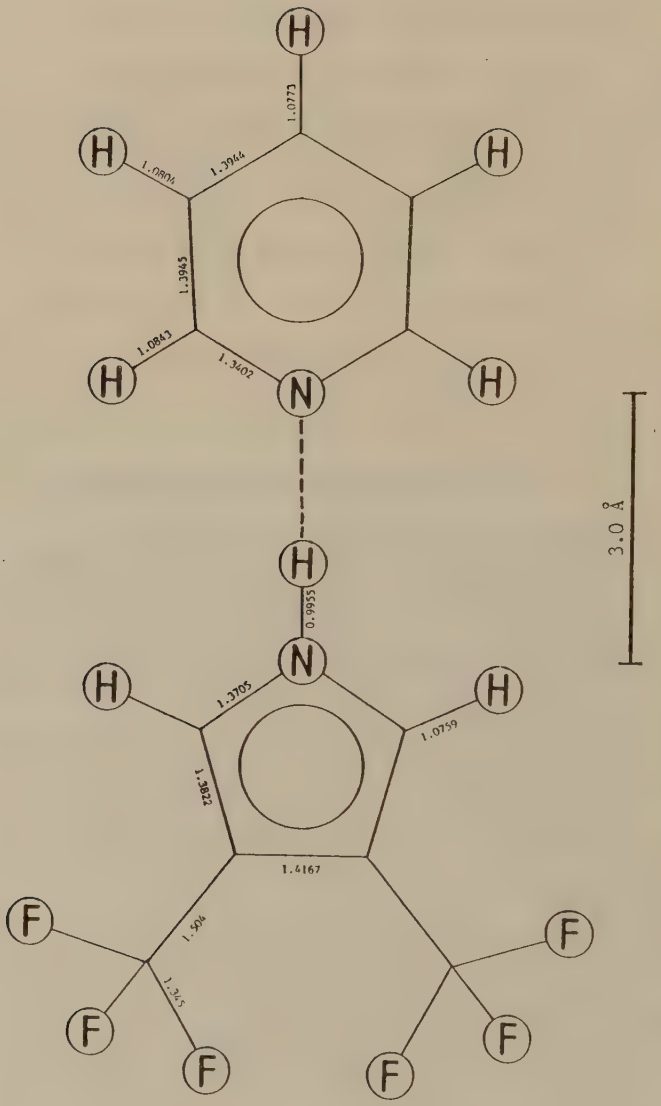

Abb.7.: Projektion eines $(CF_3)_2$-Pyrrol-Pyridin-Assoziats in koplanarer Anordnung. Abstandsangaben jeweils in Ångström.

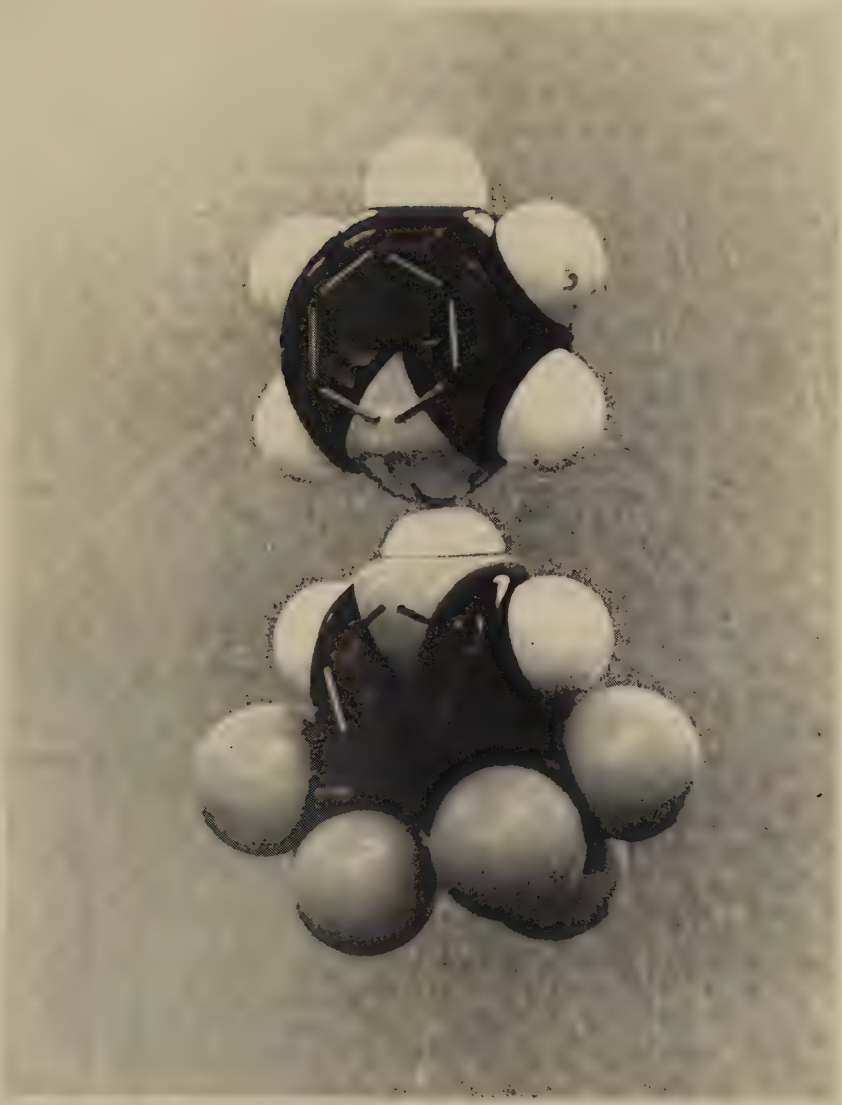

Abb.8.: Photographie eines Kalottenmodells von einem $(CF_3)_2$-Pyrrol-Pyridin-Dimeren

II.2.1.: Gleichgewichtskonstanten

Wie für jede Reaktion und Säure - Base - Protonenaustauschprozess kann auch für die Assoziatbildung von Pyrrol und Pyridin eine Gleichgewichtskonstante bzw. Assoziationskonstante bestimmt werden. Bei Kernresonanzmessungen wird u.a. die chemische Verschiebung δ beobachtet, über die eine Aussage über den jeweiligen Gleichgewichtszustand gemacht werden kann.
Abbildung 10. zeigt die Wanderung des Brückenprotonensignals in Abhängigkeit von der Lage des Gleichgewichts.
In diesem Fall wird das Gleichgewicht zwischen Pyrrol - Monomeren und Pyrrol - Selbstassoziaten beobachtet. Als Lösungsmittel dient Dodecadeuterocyclohexan (C_6D_{12}), dessen relativ unpolarer Charakter inerte Lösungseigenschaften und sehr schwache Wechselwirkungen garantiert. Die Verwendung von perdeuteriertem Cyclohexan wird im Teil II.4.2. und II.4.3. begründet.
Die Zuordnung der Banden und die Einführung einiger, später weiter verwendeten Parameter, geschieht in Abbildung 9.:

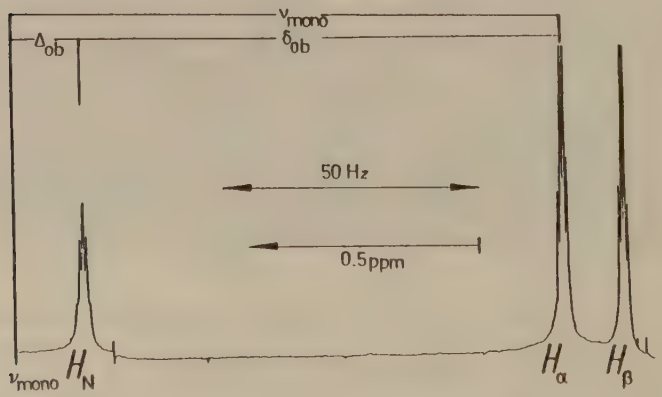

Abb.9.: ^{14}N - entkoppeltes Protonenresonanzspektrum eines Pyrrol - C_6D_{12} - Gemisches im Verhältnis von 1:10. Aufnahmetemperatur 300 K.

Die Notwendigkeit der ^{14}N - Entkopplung und Durchführung derselben wird im Abschnitt III.2. erläutert.

Bei Kernresonanzmessungen wird für ein Säure - Base - Gleichgewicht nur ein einziges Signal beobachtet (13,4), obwohl verschiedene Komponenten mit verschiedenen chemischen Verschiebungen beteiligt sind. Grund hierfür ist die, im Vergleich zu der Lebensdauer der Assoziate niedrige Meßfrequenz von 90 MHz. Es wird also nur der gewichtete Mittelwert aller möglichen Einzelverschiebungen beobachtet. Dies drückt sich durch folgende Beziehung aus, die aber nur ohne Lösungsmittel gültig ist.

$$\delta_{ob} = x_{mon}\,\delta_{mon} + x_c\,\delta_c$$

Für den Fall des Gleichgewichts von Pyrrol mit seinem Selbstassoziat bedeutet dies die Beobachtung eines Mittelwerts, bestehend aus dem Molenbruch des Pyrrol - Monomeren und dem Molenbruch des Pyrrol - Selbstassoziats, jeweils multipliziert mit der dazugehörigen Verschiebung.

Der Grund für die geänderte chemische Verschiebung beim Assoziat besteht in einer geänderten chemischen Umgebung, die eine andere Abschirmung bewirkt(15,19,31,32). Dort ist die Elektronendichte und der Bindungsabstand zum Stickstoff geringfügig verschieden von den Zuständen im Monomeren. Almlöf und Mårtensson (10) stellten für das Pyrrol - Pyridin - Assoziat eine Abnahme von ca 0.2 Elementarladungen fest. Für Selbstassoziate sind jedoch keine Hückel - Elektronendichtekalkulationen bekannt. Maßgebender Unterschied ist der negative Anisotropieeffekt (π - Effekt), den Happe (3) durch senkrechte Assoziatanordnung zu erklären versucht.

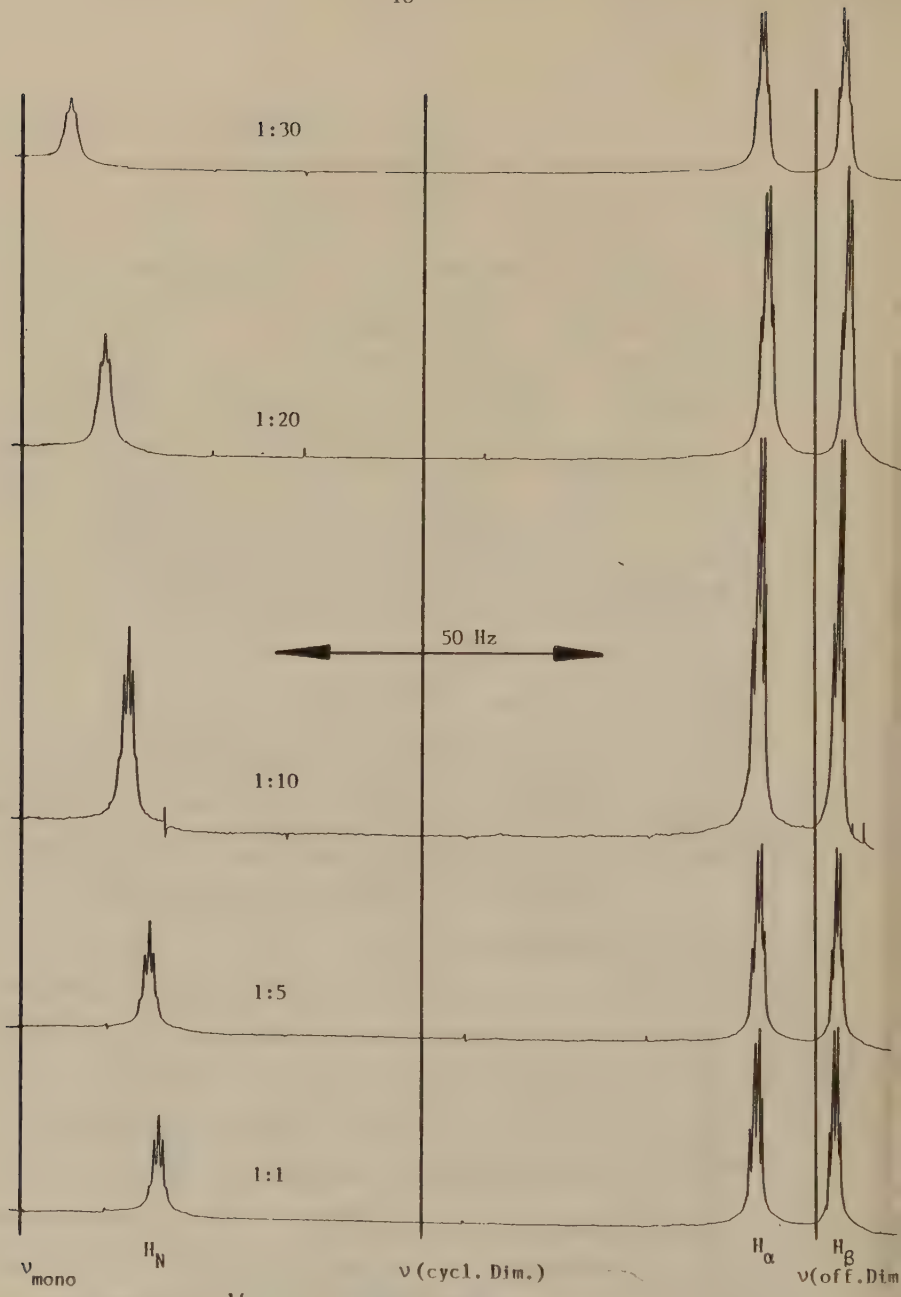

Abb.10.: ^{14}N - entkoppelte Protonenresonanzspektren von verschiedenen Pyrrol - C_6D_{12} Gemischen bei 300 Kelvin. Es wird eine Wanderung des Brückenprotons in Abhängigkeit von der Gleichgewichtslage beobachtet.

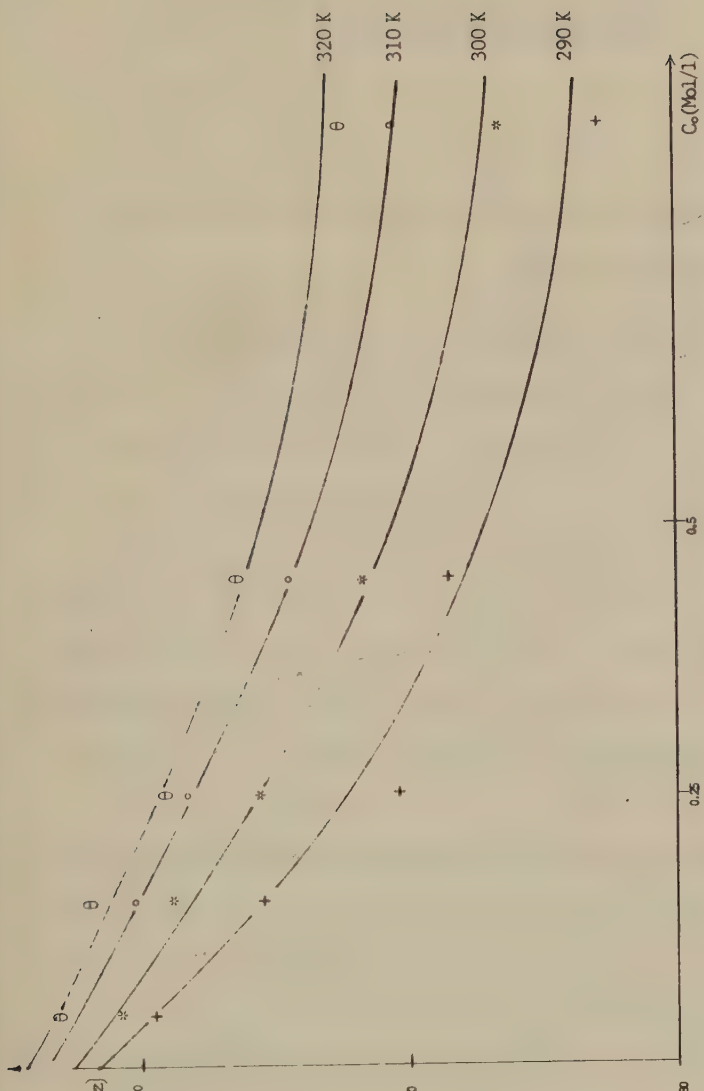

Abbildung 11.: Beobachtete Differenzfrequenz $\nu_{H_\alpha}-\nu_{H_N}$ in Abhängigkeit der Pyrrolkonzentration verschiedener Pyrrol / Cyclohexan D_{12} - Gemische zur Ermittlung der Monomerenfrequenz. Veränderter Parameter war die Probentemperatur im Bereich von 290 bis 320 Kelvin.

II.2.2.: Unterschiedliche Möglichkeiten der Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten.

Die Gleichgewichtskonstanten K_j wurden von insgesamt 4 Gleichgewichtssystemen bestimmt:

1.: Pyrrol + Pyridin D_5 $\rightleftarrows$ Pyrrol-Pyridin D_5- Heteroass.

2.: Pyrrol +Pyrrol $\rightleftarrows$ Pyrrol-Selbstassoziat

3.: $(CF_3)_2$-Pyrrol + Pyridin D_5 $\rightleftarrows$ $(CF_3)_2$Pyrrol-Pyridin D_5- Heteroass.

4.: 2 $(CF_3)_2$Pyrrol $\rightleftarrows$ $(CF_3)_2$Pyrrol-Selbstassoziat

Dabei wurden zwei verschiedene Bestimmungsmethoden angewandt:

a) Gilt für Gleichgewicht 1. und 3.: Von einer konstanten Menge Pyrrol bzw. $(CF_3)_2$Pyrrol werden in Gegenwart von variablen Mengen Pyridin und C_6D_{12} Messungen gemacht. Pyridin muß im Überschuß zu Pyrrol vorliegen und das Verhältnis C_6D_{12} zu Pyridin muß groß sein. Eine genauere Beschreibung dieser Mess und Auswertungsmethode gibt Teil II.2.3.

b) Für 2. und 4.: Eine Verdünnungsreihe von Pyrrol bzw $(CF_3)_2$Pyrrol in C_6D_{12} ergibt bei Extrapolation von $C_{Pyrrol} \to 0$ den Shift des reinen Monomeren. Die Konzentrationsabhängigkeit der Verschiebung erlaubt eine Berechnung von K_c.

Beide Methoden a) und b) sind im Teil II.2.3. genauer hergeleitet und expliziert.

Bei der K_c - Berechnung finden Gleichungen Verwendung, die das Einsetzen von Konzentrationen erfordern. Grundsätzlich kann dies in Einheiten von Molenbruch, Molarität, oder Molalität erfolgen. Dabei ist jedoch darauf zu achten, daß bei nicht idealen verdünnten Mischungen Abweichungen auftreten können. Diese sind für Molenbrüche, Molalität und Molarität verschieden. Zudem basiert die Herleitung der Bestimmungsgleichungen auf nur eine der drei möglichen Konzentrationsangaben. In der folgenden Abschätzung soll bestimmt werden, wie groß eventuell erhaltene Fehler sein können und wie sie korrigiert werden können.

Zu a):

Mit Hilfe der Gleichung

$$\delta_{ob} = \frac{C_1\delta_1 + C_1^2K\delta_1 + C_1^2K\delta_2}{(C_1 + 2K^2C_1^2)} \qquad (1)$$

und

$$C_{HA}^{\circ} = C_{mon} + 2C_c \qquad (2)$$

Gleichung (1) gilt für den Fall des offenkettigen Dimeren. Zur beobachteten chemischen Verschiebung δ_{ob} trägt pro Komplexmolekül nur eines der beiden vorhandenen Stickstoffprotonen bei:

$$\nu_{Brücke} + \nu_{Ende} = 2\nu_{Dimer} \qquad (3)$$

C_{mon} = Gleichgewichtsmonomerenkonzentration

C_c = Gleichgewichtsdimerenkonzentration

C_{HA}° = Monomerenanfangskonzentration $\hat{=}$ Einwaage an Pyrrol

Mit dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich:

$$\frac{C_{HA}^{\circ}}{\Delta_{ob}} = \frac{1}{\delta_c - \delta_{mon}} 4(C_{HA}^{\circ} - C_c)^* + \frac{1}{K(\delta_c - \delta_{mon})} \qquad (4)$$

Δ_{ob} = Differenz zwischen beobachteter Verschiebung δ_{ob} und der Verschiebung des Monomeren δ_{mon}

Da mit obigen Gleichungen in unserem Fall Selbstassoziate beschrieben werden sollen, ist:

C_B° = Anfangskonzentration der Base und somit auch der des Pyrrols, entsprechend auch der von C_{HA}°.

K erhält man durch Auftragen von $\frac{C_B^\circ}{\Delta_{ob}}$ gegen $\frac{1}{\delta_c - \delta_{mon}}$ und nachträglichen Korrektur des ( )*-Terms mit Hilfe eines iterativen Verfahrens (4). Sämtliche Schritte sind nur dann richtig, wenn Gleichung (1) ein Zweikomponentensystem beschreibt, da die Summe aller X_i 1 ergeben muß. Ist dies nicht der Fall, muß δ_{ob} zusätzlich noch mit $(X_{mon} + X_c)$ gewichtet werden. Zudem wird K nur dann genau, wenn bei starken Verdünnungen gearbeitet wird. Dann gilt:

$$X_B^\circ = \frac{n_B^\circ}{n_B^\circ + n_{LM}^\circ} \sim n_B^\circ \quad \text{und} \quad C_B^\circ = \frac{n_B^\circ}{V_{Lös.}} \sim n_B^\circ \qquad (5)$$

Wenn die für die K -Bestimmung nötigen Messreihen bei sehr kleinen Pyrrolkonzentrationen vorgenommen werden, sind für alle Einheiten gleiche Gleichgewichtskonstanten zu erwarten, die jedoch jeweils ineinander umgerechnet werden müssen(33).

Aus den K -Werten wird über einen Van't Hoff Ansatz ΔG bestimmbar. Alle μ_{oi} sind auf unendliche Verdünnung bezogen.

Nach (33) gilt:
$$- R\,T\,\ln K_m = \Sigma\, \nu_i\, \mu_{oi}(m) \qquad (6)$$
$$- R\,T\,\ln K_c = \Sigma\, \nu_i\, \mu_{oi}(C) \qquad (7)$$
und
$$- R\,T\,\ln K_x = \Sigma\, \nu_i\, \mu_{oi} \qquad (8)$$

Über μ_{oi} wird ΔG erhalten, weil:

$$- R\,T\,\ln K = \Sigma \nu_i \cdot \mu_i = \Delta G \qquad (9)$$

Deshalb ist auch die freie Enthalpie systemabhängig. In dieser Betrachtung wird vernachlässigt, daß ΔG selbst eine Funktion der Temperatur ist.

Die Reaktionsenthalpie ΔH erhält man nach Integration der Van't Hoffschen Reaktionsisobaren:

$$\left| \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right| = \frac{\Delta H}{R T^2} \qquad (10)$$

und damit:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \qquad (11)$$

In ihr tritt keine Systemabhängigkeit auf, da sich Abweichungen durch den Quotienten $\frac{K_2}{K_1}$ nicht bemerkbar machen. Für Gleichung (11) sind nur K_x und K_m zugelassen (33).

Für die letzte zu bestimmende thermodynamische Größe, die Entropie, gilt wie für die freie Enthalpie eine Systemabhängigkeit.

Nach Gibbs und Helmholtz gilt:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \qquad (12)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Reaktionsenthalpie systemunabhängig ist,geht mit der Systemabhängigkeit von ΔG auch eine solche von ΔS einher.

Mit Hilfe der Umrechnungsformeln nach (33)

$$K_x = K_m \cdot \left[\frac{M_1}{1000} \right]^{\Sigma \nu_i} \qquad (13)$$

$$K_x = K_c \cdot \left[\frac{M_1}{1000 \rho_1} \right]^{\Sigma \nu_i} \qquad (14)$$

$$K_c = K_m \cdot \rho_1^{\Sigma \nu_i} \qquad (15)$$

werden für das Beispiel eines Reaktionsgleichgewichts die möglichen K-Werte in ihren jeweiligen Einheiten berechnet, aus ihrer Temperaturabhängigkeit die thermodynamischen Größen ΔG , ΔH und ΔS bestimmt und anschließend miteinander verglichen.

Beispiel: Pyrrol - Selbstassoziat

Molares Verhältnis Pyrrol : C_6D_{12}	Molenbruch X	Molarität C	Molalität m
1 : 5	0.16666	1.643 $\frac{Mol}{l}$	2.083 $\frac{Mol}{kg}$
1 : 7	0.12500	1.213 "	1.488 "
1 : 10	0.09091	0.871 "	1.042 "
1 : 30	0.03226	0.303 "	0.347 "

K - Werte

T	K_x	K_c	K_m
290 K	3.915	.4225 $\frac{l}{Mol}$	.3759 $\frac{kg}{Mol}$
300 K	3.013	.3252 "	.2892 "
310 K	2.165	.2336 "	.2078 "
320 K	2.401	.2591 "	.2304 "
K_{300}	3.046	.3287 "	.2925 "

Aus der Temperaturabhängigkeit der K-Werte werden Enthalpie freie Enthalpie und Entropie bestimmt (11)(33).

Dabei ist: $\Delta G_{300} = - R T \ln K_c$

$\Delta G_{300} = \Delta H - T\Delta S_{300}$

Die K_{300}- Werte erhält man durch Interpolation der $\ln K = f(1/T)$ - Kurve. Diese Werte sind etwas genauer, da sie Schwankungen der einzelnen K-Werte ausgleichen.

Thermodynamische Größen

Bestimmt aus:	K_x	K_c	K_m
$-\Delta G_{300}$	2.778 $\frac{KJ}{Mol}$		
$-\Delta G$	2.779 "	2.774 $\frac{KJ}{Mol}$	3.067 $\frac{KJ}{Mol}$
$-\Delta H$	14.040 "	14.044 "	14.053 "
$-\Delta S_{300}$	37.54 $\frac{J}{Mol\ K}$		
$-\Delta S$	37.54 "	56.06 $\frac{J}{Mol\ K}$	57.07 $\frac{J}{\quad}$

Es ist leicht eine Systemunabhängigkeit der Bindungsenthalpie zu erkennen. Dagegen weichen die Entropie und Freie Enthalpie - Werte voneinander ab. Grund dafür sind verschiedene Bezugspunkte, also verschiedene ΔG_o. Die Werte selbst können nur nach Addition eines Bezugsterms miteinander verglichen werden. Ulrich und Jost (34) geben eine Lösungsmöglichkeit, indem sie in einem beliebigen Maßsystem über eine Variable in Abhängigkeit ihrer reziproken Größe integrieren. Dies gibt die Variation einer Größe, bezogen auf ihre eigene Einheitsgröße an. Zum Beispiel der Variation des Drucks mit dem Einheitsdruck als untere Maßgrenze.

$$\ln P = \int_1^P \frac{dp}{p}$$

Gleichzeitig entfällt das Problem, den Logarithmus einer Einheit zu bilden.

II.2.3.: Theorie der K - Bestimmung

a) Bestimmung des Gleichgewichts zwischen Pyrrol - Monomeren und Pyrrol - Selbstassoziat (Dimerenmodell)

Diese Bestimmung wurde in Anlehnung an zahlreiche andere Veröffentlichungen (35),(36),(37) von Säure - Base - Gleichgewichten, übernommen.
Ausgehend von Gleichung (1) und dem Massenwirkungsgesetz erhält man:

$$\frac{C^{\circ}_{HA}}{\Delta_{ob}} = \frac{1}{\delta_c - \delta_{mon}} 4\,(C^{\circ}_{HA} - C_c) + \frac{1}{K_x(\delta_c - \delta_{mon})} \qquad (16)$$

Dies ist die für den Fall des Selbstassoziats, also reines Pyrrol plus Lösungsmittel, modifizierte Gleichung (4).
In einer Meßreihe wird die Ausgangspyrrolkonzentration C°_{HA} variiert. Sie ist also bekannt, ebenfalls wie die gemessene effektive chemische Verschiebung des Brückenprotons Δ_{ob}.
Die Verschiebung des reinen Monomeren δ_{mon} wird durch Extrapolation der beobachteten Verschiebung auf unendlich geringe Pyrrolkonzentration erhalten. Als Unbekannte bleiben K_x, C_c und die chemische Verschiebung des Assoziats δ_c. Die Assoziatverschiebung kann durch kein Extrapolationsverfahren erhalten werden, da hier bei keiner Pyrrolkonzentration nur Dimere vorliegen. Die Komplexkonzentration C_c kann nur bestimmt werden, wenn K_x bekannt ist, Umgekehrtes gilt für K_x. Es bietet sich ein iteratives Verfahren an, in dem der linke Teil von Gleichung(16) gegen $2\,C^{\circ}_{HA}$ aufgetragen wird. K erhält man durch Division der Steigung der erhaltenen Gerade durch ihren Achsenabschnitt. Dabei ist C_c noch nicht berücksichtigt.
Mit Hilfe der so berechneten ersten Näherung von K_x kann jedoch für C_c ein erster Wert berechnet werden. Dieser geht in Gleichung (16) ein und liefert einen verbesserten zweiten Wert für K_x. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis sich die Gleichgewichtskonstanten zweier Durchgänge nicht mehr stark unterscheiden. Für eine hinreichende Genauigkeit genügten 4 Durchgänge.

b) Bestimmung des Gleichgewichts zwischen Pyrrol, Pyridin D_5 und Pyrrol - Pyridin D_5 - Heteroassoziaten.

Messungen im Pyridin - Überschuß garantieren ein Dimerengleichgewicht. Um eine gleichzeitige Überlagerung dieses Gleichgewichts mit sich bildenden Selbstassoziaten zu vermeiden, was bei hohen Pyrrolkonzentrationen geschehen kann, wird das Gleichgewicht des Heteroassoziats insgesamt in einem C_6D_{12} - Überschuß vermessen. Bei insgesamt konstantem Pyrrol - Anteil wird das Pyrrol Pyridin - Verhältnis verändert. Es ergab sich folgende Meßreihe:

Nō.	Molteile Pyrrol	Molteile Pyridin D_5	Molteile C_6D_{12}
1	1	10	270
2	1	20	260
3	1	30	250
4	1	40	240

Diese Methode wurde schon von Happe (3) angewand, der allerdings CW - Messungen bei 60 MHz machte.

Dabei wird die Herleitung von Teil a) verwendet und man erhält mit der Näherung, daß $C_B^\circ \gg C_{HA}^\circ$, folgende Beziehung:

$$\frac{1}{\Delta_{ob}} = \frac{1}{K} \quad \frac{1}{(\delta_c - \delta_{mon})\, C_B^\circ} + \frac{1}{\delta_c - \delta_{mon}} \qquad (17)$$

Ein iteratives Verfahren, wie im Teil a) ist hier nicht notwendig, da durch Auftragen von $\frac{1}{\Delta_{ob}}$ gegen $\frac{1}{C_B^\circ}$, also dem Pyridin - Molenbruch, die Gleichgewichtskonstante K ohne zusätzliche Korrekturen erhalten wird. Der Grund für die Verwendung von perdeuteriertem Pyridin liegt in der einfacheren Spektreninterpretation und den verhinderten Kopplungen zu den Pyridinprotonen (Siehe Teil II.4.3.).
Die Anwendung dieses Verfahrens wird in Tabelle 3 und 4 verdeutlicht.

II.2.4.: Berechnete K - Werte für vier Gleichgewichtssysteme

Für die am Anfang des Teils II.2.2. angeführten vier Assoziatgleichgewichte werden in Tabelle 1 bis 4 die Assoziationskonstanten bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt. Als Standard für die chemische Verschiebung dient im Gegensatz zu anderen Autoren (3) kein Cyclohexanstandard. Als interner Standard wurde die chemische Verschiebung der alpha - Protonen des Pyrrols verwendet. Diese besitzen genauso wie Cyclohexan oder jeder andere mögliche interne Standard einen Temperaturshift. Da jedoch die einzelnen Signale des Alpha - Multipletts schmaler sind als die Cyclohexanbande, und diese zusätzlich sehr weit entfernt ist, garantiert die Verwendung der Pyrrol-Protonen eine höhere Genauigkeit, da die Maxima besser bestimmt werden können und die spektrale Bandbreite kleiner gehalten werden kann. Für die Pyrrol - Selbstassoziat - Bestimmung werden die Konzentrationen in Molaritäten (Mol/l) eingesetzt. Anschließend ist jedoch eine Umrechnung der Konstanten in Molenbruch - Einheiten notwendig, damit speziell die Entropie und die Freie Enthalpie - Werte miteinander vergleichbar werden.
Die für das iterative Bestimmungsverfahren notwendigen jeweiligen Komplexkonzentrationen C_c werden folgendermaßen bestimmt:

$$C_c = \frac{(4C_o + \frac{1}{K}) \pm \sqrt{(4C_o + \frac{1}{K})^2 - 16C_o^2}}{8}$$

Für K werden die im jeweils letzten Schritt bestimmten Gleichgewichtskonstanten verwendet.

T (K)	ν_{mono}	c(Mol/l)	$-\Delta_{ob}$	S = 1	S = 2	S = 3	S = 4
290	101.6	$4.611\ 10^{-2}$	2.05	-a =.02126	.02083	.02074	.02073
		$1.526\ 10^{-1}$	5.90	-b =.00723	.00844	.00869	.00874
		$2.597\ 10^{-1}$	11.28	r=.99989	.99965	.99950	.99950
		$4.488\ 10^{-1}$	-----	K=.33976	.40535	.41890	.42170
		$8.717\ 10^{-1}$	18.75				
300	102.5	$4.611\ 10^{-2}$	1.85	-a =.02877	.02821	.028102	.28082
		$1.526\ 10^{-1}$	3.87	-b =.00765	.00886	.009076	.009119
		$2.597\ 10^{-1}$	7.02	r=.92736	.93113	.93273	.93273
		$4.488\ 10^{-1}$	10.64	K=.2658	.31390	.32299	.32474
		$8.717\ 10^{-1}$	15.92				
310	103.6	$4.611\ 10^{-2}$	-----	-a =.03867	.03807	.03798	.03797
		$1.526\ 10^{-1}$	3.41	-b =.00767	.00868	.008838	.008862
		$2.597\ 10^{-1}$	5.48	r=.97211	.96954	.969020	.96902
		$4.488\ 10^{-1}$	9.17	K=.19845	.22810	.232680	.23339
		$8.717\ 10^{-1}$	13.06				
320	104.05	$4.611\ 10^{-2}$	1.02	-a =.04316	.04262	.04254	.04253
		$1.526\ 10^{-1}$	3.07	-b =.00955	.01079	.01099	.01101
		$2.597\ 10^{-1}$	4.94	r=.99810	.99679	.99654	.99649
		$4.488\ 10^{-1}$	7.58	K=.22119	.25334	.25323	.258976
		$8.717\ 10^{-1}$	11.32				

Tab.1.: Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_c von Pyrrol - Selbstassoziaten.

T = Temperatur der Probe in Kelvin.

ν_{mono} = Durch Extrapolation bestimmte Monomerenfrequenz, relativ zum α - Protonensignal derselben Probe(Hz).

Δ_{ob} = Differenz zwischen theoretischer Monomerenfrequenz und der beobachteten Verschiebung der jeweiligen Probe (Hz).

a = Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden nach (16)

b = Steigung der Ausgleichsgeraden nach (16)

r = Korrelationskoeffizient der Ausgleichsgeraden

S = Anzahl der Iterationsschritte

K = Jeweilige Gleichgewichtskonstante in 1/Mol.

In Tabelle 1. wird nur das Modell des offenkettigen Dimeren berechnet. Nur ein Stickstoffproton trägt pro Komplex zur Verschiebungsänderung gegenüber dem Monomeren bei. Das endständige Proton spürt von der geänderten Umgebung in der Nähe der Brücke praktisch nichts. Bei der zweiten Variante, die für ein einfaches Dimerenmodell denkbar wäre, einem cyclischen Dimeren, tragen beide Stickstoffprotonen zur Verschiebungsänderung bei. Deshalb muß auch Gleichung (16) verändert werden. Man erhält statt dessen:

$$\frac{2\,C^{\circ}_{HA}}{\Delta_{ob}} = \frac{4(C^{\circ}_{HA}-C_c)}{\delta_c - \delta_m} + \frac{1}{K(\delta_c - \delta_m)}$$

Da man die Gleichgewichtskonstante durch Division des Achsenabschnitts und der Steigung erhält, wenn man die linke Seite gegen $\frac{1}{\delta_c - \delta_m}$ auf trägt, erhält man identische Werte für K.

Alleiniger Unterschied ist die Lage des cyclischen Dimeren - Stickstoffprotons. Die Entfernung zum Monomeren wird damit wie im Falle des offenkettigen Assoziats. In Abbildung 10 wurden die Dimerenfrequenzen für beide Fälle eingetragen. Während die Lage des Monomeren recht genau bestimmt werden kann (ca 0.2 Hz), ist der Wert für das Dimere mit größeren Fehlern behaftet, da auch die Fehler der Steigung in der Bestimmungsgeraden größer sind. Die eingezeichneten Lagen der Dimerensignale sind also nur Richtwerte.

Eine Aussage, welches von beiden möglichen Dimeren das wahrscheinlichere ist, kann hiermit nicht gemacht werden. Aus IR-Matrix-Aufnahmen und Flüssigaufnahmen in CCl_4 (1)(14) kann das cyclische Dimere jedoch als die stabilere Variante angenommen werden.

Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten von $(CF_3)_2$Pyrrol - Dimeren

T(K)	ν(mono)	V	$-\Delta_{ob.}$	$-a_1$ $-b_1$ c_1 K_1	$-a_2$ $-b_2$ c_2 K_2	$-a_3$ $-b_3$ c_3 K_3	$-a_4$ $-b_4$ c_4 K_4
300	88.33	1:147	18.53	2.3020	2.2844	2.2830	2.2823
		1:228	15.33	8.0898	8.8733	8.9563	8.9663
		1:410	12.83	0.5415	0.5154	0.5153	0.5154
		1:750	4.13	35.1478	38.8430	39.2370	39.2899
310	87.67	1:147	17.33	2.6732	2.6537	2.6515	2.6515
		1:228	12.33	8.4186	9.2881	9.2881	9.2966
		1:410	10.66	0.5691	0.5693	0.5693	0.5693
		1:750	3.83	31.9960	34.6948	35.0275	35.0621
320	87.27	1:147	17.06	2.9595	2.9466	2.9456	2.9455
		1:228	11.73	6.9402	7.4519	7.4925	7.4957
		1:410	9.53	0.5248	0.5243	0.5242	0.5242
		1:750	3.63	23.4505	25.2901	25.4360	25.4480
340	87.07	1:147	15.40	3.6259	3.6079	3.6064	3.6063
		1:228	9.07	6.6420	7.1520	7.1942	7.1977
		1:410	8.27	0.3879	0.3928	0.3932	0.3933
		1:750	3.07	18.3182	19.8232	19.9484	19.9588

Tabelle 2.: T = Probentemperatur

ν(mono)= Verschiebungsdifferenz zwischen H_N und H_α des $(CF_3)_2$Pyrrol Monomeren (in Herz).

V = Verhältnis zwischen den molaren Mengen an $(CF_3)_2$Pyrrol und Dodecadeuterocyclohexan.

$\Delta_{ob.}$ = Differenz zwischen ν(mono) und dem Shift des H_N der entsprechenden Probe (in Herz).

a_i = Achsenabschnitt der Funktion (16) in $10^{-4}Hz^{-1}$. Es wird bei jedem Schritt i die Komplexkonzentration korrigiert, um eine möglichst hohe Genauigkeit der Gleichgewichtskonstanten zu gewährleisten.

b_i = Steigung der Ausgleichsgeraden nach (16) in $10^{-3}Hz^{-1}$.

c_i = Korrelationskoeffizient der Ausgleichsgeraden.

K_i = Gleichgewichtskonstante, die aus dem a_i und b_i der entsprechenden Ausgleichsgerade berechnet wird, gemessen in 1/Molenbruch = mf^{-1}.

Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten von $(CF_3)_2$-Pyrrol- Pyridin D_5 Assoziaten.

T	X : Y : Z	ν_m	Δ_{ob}	a	b	r	K
300	1:10:270	88.33	416.27	2.2757	4.6566	0.9694	488.69
300	1:20:260		424.37				
300	1:30:250		432.62				
300	1:40:240		433.82				
310	1:10:270	87.67	409.28	2.3161	4.7526	0.9519	487.34
310	1:20:260		416.03				
310	1:30:250		424.58				
310	1:40:240		427.28				
320	1:10:270	87.27	398.73	2.3429	6.1984	0.9388	377.99
320	1:20:260		406.23				
320	1:30:250		418.68				
320	1:40:240		420.78				
330	1:10:270	87.13	384.57	2.3674	8.6184	0.9682	274.69
330	1:20:260		396.92				
330	1:30:250		409.97				
330	1:40:240		414.02				
340	1:10:270	87.07	369.53	2.4000	11.1795	0.9855	214.68
340	1:20:260		387.08				
340	1:30:250		400.28				
340	1:40:240		405.38				
350	1:10:270	86.93	355.57	2.4495	13.3732	0.9738	183.17
350	1:20:260		372.97				
350	1:30:250		390.67				
350	1:40:240		395.62				

Tabelle 3.:

T = Probentemperatur

X:Y:Z = Verhältnis der molaren Mengen an $(CF_3)_2$-Pyrrol : Pyridin D_5 : Cyclohexan D_{12}.

ν_m = Frequenzdifferenz des Monomeren-H_N zum H_α.

Δ_{ob} = Frequenzdifferenz zwischen ν_m und dem H_N der jeweiligen Probe.

a = Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden nach (17) in $10^{-3} Hz^{-1}$.

b = Steigupg der Ausgleichsgeraden nach (17) in $10^{-6} Hz^{-1}$.

r = Korrelationskoeffizient der Ausgleichsgeraden.

K = Gleichgewichtskonstante des Systems: $(CF_3)_2$Pyrrol + Pyridin $\rightleftarrows$ Heteroassoziat, berechnet nach Gleichung (17) in mf^{-1}.

T	X:Y:Z	ν_m	$\Delta_{ob.}$	a	b	r	K
290	1:10:270	101.6	199.5	3.227	6.4326	0.9970	50.17
290	1:25:255		245.2				
290	1:30:250		263.2				
290	1:40:240		277.5				
300	1:10:270	102.5	175.3	3.436	7.7840	0.9895	44.79
300	1:20:260		221.0				
300	1:30:250		243.6				
300	1:40:240		260.8				
310	1:10:270	103.6	154.4	3.492	10.7060	0.9981	30.66
310	1:20:260		197.9				
310	1:30:250		220.4				
310	1:40:240		239.9				
320	1:10:270	104.05	136.25	3.634	13.2970	0.9982	27.33
320	1:20:260		179.15				
320	1:30:250		203.15				
320	1:40:240		223.35				

Tab.4.: Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten von Pyrrol-Pyridin - Heteroassoziaten. Erklärung der Abkürzungen siehe bei Tabelle 3. Nur: b in 10^{-5} Hz^{-1}.

II.2.5.: Zusammenstellung aller Gleichgewichtskonstanten in Einheiten von Molenbrüchen und Molaritäten.

	Temperatur (K)	290	300	310	320	330	340	350
	Pyrrol - Selbstass.	3.91	3.01	2.17	2.39			
a)	Pyrrol - Pyridin	50.17	44.79	30.66	27.33			
	$(CF_3)_2$ - Pyrrol - Selbst.		39.29	35.06	25.45		19.96	
	$(CF_3)_2$ -		488.69	487.34	377.99	274.69	214.68	183.17
	Pyrrol - Selbstass.	0.422	0.325	0.234	0.259			
b)	Pyrrol - Pyridin	5.414	4.834	3.309	2.949			
	$(CF_3)_2$- Pyrrol - Selbst		4.239	3.783	2.746		2.154	
	$(CF_3)_2$- Pyrrol - Pyridin		52.730	52.585	40.786	29.639	23.164	19.764

Einheiten der Gleichgewichtskonstanten im Teil a: Molenbruch^{-1}

im Teil b: l/Mol

II.3.1.: Thermodynamische Berechnungen

Über die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten können die Freie Enthalpie, die Reaktionsenthalpie und die Entropie bestimmt werden (11),(33),(38),(39),(40).
Im Teil II.3.3. soll die Verläßlichkeit der erhaltenen Werte bestimmt werden und im Teil II.3.2. ein Vergleich mit anderen Literaturwerten,bzw. vor den Messungen erwarteten Werten,gezogen werden.

a) Bestimmung der Freien Enthalpie (ΔG)

Die integrierte Van't Hoff Gleichung liefert:

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{R\,T} \qquad (18)$$

Wenn für eine bestimmte Temperatur die Gleichgewichtskonstante bekannt ist, kann sofort ΔG angegeben werden.
Normalerweise werden Enthalpiewerte bei 300 K angegeben.
Dafür gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder wird der gemessene K - Wert bei 300 K für die Berechnung herangezogen, oder man bestimmt durch Interpolation der Geraden $\ln K = f(1/T)$ einen K - Wert, der zuverlässiger ist, da statistische Schwankungen ausgeglichen werden. Dieser K_{300} - Wert wird u.a. in Tabelle 5., zusammen mit den, daraus nach (18) berechneten Freien Enthalpien dargestellt.

b) Reaktionsenthalpie ΔH und Entropie ΔS

(12) in (18) eingesetzt ergibt:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R\,T} + \frac{\Delta S}{R} \qquad (19)$$

ln k gegen 1/T aufgetragen ergibt eine Gerade mit der Steigung $b = \Delta H / RT$ und dem Achsenabschnitt $a = \Delta S / RT$.

Abbildung 11. zeigt diese Kurve für die Bestimmung an $(CF_3)_2$ - Pyrrol - Pyridin D_5 - Assoziaten. Aus früher schon diskutierten Gründen (II.2.2.) ist der so erhaltene Entropie - Wert nicht sehr zuverlässig. Zudem machen sich Meßschwankungen in einem solch kleinen Temperaturintervall (300 bis 350 Kelvin) für die Genauigkeit des Achsenabschnitts ungünstig bemerkbar. Deshalb wird in Tabelle 5. die Entropie mit Hilfe der über (18) gewonnenen freien Enthalpie und der über (19) erhaltenen Reaktionsenthalpie berechnet. Auch hier wird eine Temperaturunabhängigkeit der Enthalpie angenommen.

System	K_{300}	$-\Delta H$(kcal/Mol) $-\Delta H$(KJ/Mol)	$-\Delta G_{300}$(Kcal/Mol) $-\Delta G_{300}$(KJ/Mol)	$-\Delta S_{300}$(cal/MolK) $-\Delta S_{300}$(J/Mol K)
Pyrrol - Selbstassoziat	3.1	3.36 14.04	0.66 2.78	8.9 37.5
Pyrrol - Pyridin	41.0	4.06 16.97	2.22 9.27	6.1 25.6
$(CF_3)_2$ - Pyrrol - Selbst.	40.0	3.71 15.51	2.20 9.20	5.0 21.0
$(CF_3)_2$ - Pyrrol - Pyridin	555.7	4.56 19.07	3.77 15.76	2.6 11.0

Tabelle 5.: Zusammenstellung aller berechneten Enthalpie, freien Enthalpie, Entropie und K - Werte. Die K_{300} - Werte wurden durch Interpolation von $\ln K = f(1/T)$ erhalten. Daraus sind über $\Delta G_{300} = -RT \ln K_{300}$ die Bindungsenthalpien zugänglich. Die Differenz von ΔG und ΔH führt zum Entropiewert. Der Absolutwert der Entropie hat sicher größere Abweichungen. Jedoch liegen die einzelnen Werte zueinander in der richtigen Relation. Größeres Aggregat = kleinere Entropie.

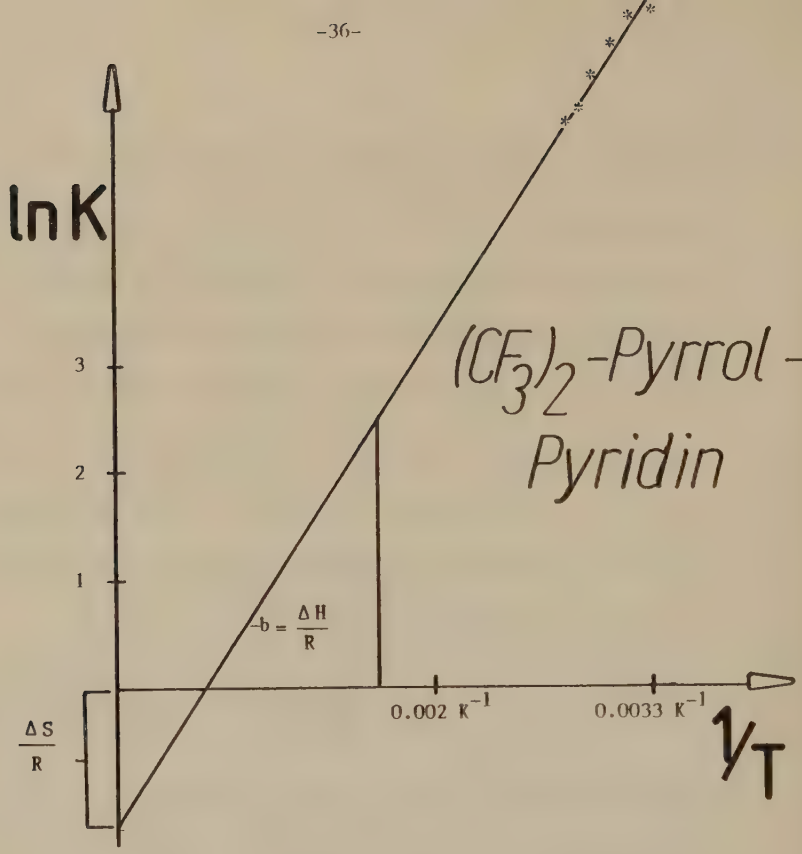

Abb.11.: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten. Die Meßwerte, die nur in einem relativ engen Temperaturintervall aufgenommen werden konnten, bewirken eine große Unsicherheit, vor allem in der so bestimmten Entropie. Die Funktion ln K von 1/T ist allerdings auch nur in erster Näherung eine Gerade, da die Proportionalitätskonstante ΔG selbst auch eine Funktion der Temperatur darstellt.

II.3.2. Vergleich und Abschätzung der thermodynamischen Größen.

a) Selbstassoziate

Für Pyrrol - Selbstassoziate sind keine NMR - Mæssungen bekannt, außer den Veröffentlichungen von J.Happe aus dem Jahre 1961 (3). Darin wird allerdings auch nur ein einziger Wert für die Selbstassoziatgleichgewichtskonstante angegeben. Leider wird die dazugehörende Temperatur nicht erwähnt. Wenn jedoch, wie normalerweise üblich, bei 300 K gemessen wurde, erscheint Happes Wert von 4.3 Molenbruch $^{-1}$ etwas hoch, verglichen mit meinen gemessenen 3.1 Molenbruch $^{-1}$. Gründe für diese Abweichung anzugeben fällt schwer, da beide Messmethoden ähnlich waren. Jedoch gewährleisten die bei verschiedenen Temperaturen und Systemen aufgenommenen K - Werte dieser Arbeit eine größere Sicherheit, als ein einziger Wert, aufgenommen mit 60 MHz CW-Verfahren.
Die Assoziationsenthalpie ΔH = 3.36 Kcal/Mol steht in guter Relation zu der Enthalpie, die für das Heteroassoziat bzw. für das $(CF_3)_2$ - Pyrrol gemessen und erwartet wurden.
Das $(CF_3)_2$ - Pyrrol - Selbstassoziat bildet aus schon besprochenen Gründen (siehe Teil II.1.) stärkere Brücken und die gemessenen K - Werte und Bindungsenthalpien stehen mit dieser Vermutung im Einklang.

b) Heteroassoziate

Im Gegensatz zum Selbstassoziat sind an Pyrrol - Pyridin - Heteroassoziaten schon wiederholt thermodynamische Berechnungen vorgenommen worden. Hier einige veröffentlichte Angaben von Gleichgewichtskonstanten, Bindungsenthalpien und Messmethoden von verschiedenen Autoren:

Pyrrol - Pyridin - Heteroassoziat

Lösungsmittel	Messmethode	Temperatur	Gleichgew.-konstante	-ΔH (Kcal/Mol)	-ΔS (cal/°K Mol)	Autor
C_6H_{12}	Cal	298 K	5.5 $\frac{1}{Mol}$	5.0	13.4	(41)
C_6H_{12}	NMR	306 K	2.5 "	4.3	8.0	(3)
CCl_4	IR	293 K	2.7 "	3.2	8.9	(42)
C_6H_{12}	MP	306 K	3.4 "	---	---	(43)
CCl_4	MP	306 K	4.0 "	---	---	(43)
C_6H_{12}	NMR	300 K	4.4 "	4.06	6.14	eigene Mess

Einige Untersuchungen basieren auf der Badger - Bauer - Regel, die Frequenzverschiebungen in Relation zu thermodynamischen Parametern setzt (44). Diese Bestimmungen sind rein empirischer Natur und berücksichtigen eventuell notwendige Systemkorrekturen nicht. Zudem sind die erhaltenen Werte stark von Messmethode und Lösungsmittel abhängig. Deshalb sind die manchmal angegebenen Fehlergrenzen von weniger als 10 Prozent nicht realistisch, sondern sie beziehen sich eventuell nur auf eigene Messungenauigkeiten und nicht auf Abweichungen vom "tatsächlichen Wert". Trotzdem ergibt ein Vergleich der eigenen Berechnungen mit den anderen, oben aufgeführten Angaben, speziell bei den Gleichgewichtskonstanten und Bindungsenthalpien eine recht gute Übereinstimmung.

Ein Vergleich des unsubstituierten Heteroassoziats mit dem (CF_3) - substituierten zeigt auch hier, daß die Einführung stark ziehender Gruppen sich auf die Acidität und damit auf die Brückenstärke bemerkbar macht. Die Gleichgewichtskonstanten wachsen auf das über Zehnfache, was auch andere Messungen an fluorierten Protonendonatoren zeigten (45)(46). Die Bindungsenthalpie wuchs um 12%, eine Steigerung, die die beim Selbstassoziat beobachteten noch übertrifft. Für die substituierten Pyrrole liegen keine Vergleichsmessungen vor, da dieser Komplex bisher noch nicht untersucht worden ist.

II.3.3.: Fehler bei K-Werten und thermodynamischen Werten

In Tabelle 5. wurde für keinen berechneten Wert eine Fehlerangabe gemacht. Die in Tabelle 1. bis 4. angegebenen Korrelationskoeffizienten liegen bis auf das System $(CF_3)_2$ - Pyrrol - Selbstassoziat alle über 0.9 . Die sehr ungünstigen Korrelationskoeffizienten von ca 0.5 (siehe Tabelle 2.) verbinden die Werte dieses Systems mit einem recht hohen Fehler. Da die Fehlerursachen für die einzelnen Gleichgewichte verschieden sind, gebe ich für jedes Gleichgewicht die Größe der Fehler und,falls dies nicht exakt möglich ist, eine Fehlerabschätzung an.

a) Pyrrol - Selbstassoziat

1.Temperaturkonstanz der Messanordnung : besser als 1°

2.Ablesegenauigkeit der chem. Verschiebung : ± 2 Hz

3.Genauigkeit der Extrapolation auf ν_{mono} : ± 1 Hz (siehe Abb.11.)

4.Genauigkeit der Pyrroleinwaage X_{pyrrol} : ca 5%

5.Langzeitkonstanz des Magnetfelds : besser als 1 Hz

6.Temperatur und konzentrationsabhängiger Drift das H_α-Signals : 2 Hz

2.,3., 5. und 6. ergeben zusammen eine Unsicherheit des Δ_{ob}-Werts von:

$$S_{\Delta_{ob}} = 1.5 \text{ Hz}$$

Zusammen mit der Standardabweichung der Pyrrolkonzentration:

$$S_{C^\circ_{HA}} = 0.05\ C^\circ_{HA}$$

und Gleichung(16) erhält man mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes und

$$S_{(\delta_c - \delta_m)} = 10 \text{ Hz}$$

Standardabweichung der Gleichgewichtskonstanten S_{K_x}:

$$S_{K_x} = \left[\left[\left[\frac{C^\circ_{HA}}{\Delta_{ob}}(\delta_c-\delta_m) - 2C^\circ_{HA} + C_c\right]^{-2}\left[\frac{(\delta_c-\delta_m)}{\Delta_{ob}} - 2\right]\right]^2 \cdot S^2_{C^\circ_{HA}}\right.$$

$$+ \left[\left[\frac{C^\circ_{HA}}{\Delta_{ob}}(\delta_c-\delta_m) - 2C^\circ_{HA} + C_c\right]^{-2} \cdot \left[\frac{C^\circ_{HA}}{\Delta^2_{ob}}(\delta_c-\delta_m)\right]\right]^2 \cdot S^2_{\Delta_{ob}} \qquad (20)$$

$$\left. + \left[\left[\frac{C^\circ_{HA}}{\Delta_{ob}}(\delta_c-\delta_m) - 2C^\circ_{HA} + C_c\right]^{-2} \cdot \left[\frac{C^\circ_{HA}}{\Delta_{ob}}\right]\right]^2 \cdot S^2_{(\delta_c-\delta_m)}\right]^{\frac{1}{2}}$$

Bei einer Temperatur von 300 Kelvin erhält man eine Standardabweichung der Gleichgewichtskonstanten von

$$S_{K^{300}} = 0.5 \quad \text{also eine Abweichung von ca 20\%.}$$

Dieser relativ große Fehler widerspricht etwas den kleineren Standartabweichungen der Messreihen selbst, die durchweg kleiner als 10% sind. Gründe dafür könnten gute Messbedingungen und damit entsprechend kleinere Frequenzabweichungen, oder, bedingt durch wenige Meßpunkte, eine rein zufällig gute Korrelation sein.

Der Fehler der Bindungsenthalpie freien Enthalpie und Entropie ergibt sich direkt aus dem Fehler der Gleichgewichtskonstanten, da die Temperaturungenauigkeit vernachlässigt werden kann.

$$S_{G/H} = 5.5\,\%$$

b) $(CF_3)_2$ - Pyrrol - Selbstassoziat

Diese Berechnung verläuft analog zu der unter a) beschriebenen. Es ändern sich nur die Einzelstandardabweichungen:

$$S_{\Delta_{ob}} = 2.5 \text{ Hz}$$
$$S_{C^\circ_{HA}} = 0.05\ C^\circ_{HA}$$
$$S_{(\delta_c - \delta_m)} = 20.0 \text{ Hz}$$

und damit erhält man eine Standardabweichung der Gleichgewichtskonstanten bei 300 Kelvin von

$$S_{K^{300}} = 10.0 \qquad \text{(entspricht einer Abweichung von 25\%)}$$

Der Fehler dieses Systems ist größer als beim unsubstituierten Selbstassoziat, da die extrem kleinen $(CF_3)_2$ - Pyrrol - Konzentrationen sehr hohe Scanzahlen von bis zu 1000 Scans erforderlich machten. Dadurch vergrößerte sich außer der Ableseungenauigkeit für Δ_{ob} auch die Standardabweichung von $(\delta_c - \delta_m)$.
Die angegebenen Fehler erscheinen insgesamt relativ groß, jedoch besitzen auch Literaturwerte (siehe II.3.2.), die für verschiedene andere Systeme angegeben werden, eine große Streuung.
Der Fehler in der Brückenbildungsenthalpie, freien Enthalpie und Entropie hängt fast nur von den K - Werten und wenig von der Genauigkeit der Temperatureinstellung ab, da diese auf 1 Kelvin genau garantiert ist. Nach Anwendung der Fehlerfortpflanzung für Gleichung (10) erhält man für die Enthalpiewerte einen Fehler von

$$S_{G/H} = 7\%$$

Hierbei sind jedoch die von Einheiten und Berechnungsmodus abhängigen Abweichungen nicht berücksichtigt (siehe Teil II.2.2.).

c) Pyrrol - Pyridin - Heteroassoziat

Mit Hilfe der Gleichung (17) und dem im Teil II.3.3.a. beschriebenen Verfahren erhält man für die Gleichgewichtskonstante bei 290 Kelvin einen Wert von:

$$K^{290} = 50.32 \pm 7 \quad mf^{-1}$$

Dies entspricht einem Fehler von ca 14 %.
Daraus resultiert für Enthalpie, freie Enthalpie und Entropie ein Fehler von $S_{G/H} = 4\%$ weil: $S_{\Delta G} = \frac{1}{K} S_K \cdot R T$

d) $(CF_3)_2$-Pyrrol - Pyridin - Heteroassoziat

Wie in c) wird das Fehlerfortpflanzungsgesetz auf Gleichung (17) angewendet. Da die Aufnahmebedingungen und Probenzubereitungen gleich waren, werden die abgeschätzten Einzelstandardabweichungen von C_B°, Δ_{ob} und $(\delta_c - \delta_m)$ übernommen. Da sich jedoch Δ_{ob} und $(\delta_c - \delta_m)$ selbst verändern, ändert sich auch die Standardabweichung der Gleichgewichtskonstante

$$S_{K^{290}} = 80 \ mf^{-1} \text{ (entspricht 17\% Abweichung)}$$

Für Enthalpie, freie Enthalpie und Entropie resultiert ein Fehler von

$$S_{G/H} = 3\%$$

Der Grund für den geringeren Fehler bei der Enthalpie des fluorierten Heteroassoziats liegt in der logarithmischen Abhängigkeit der Enthalpie und damit in ihrer Größenordnung.

Besonders günstig ist es, daß die Werte für die $(CF_3)_2$-Pyrrol - Assoziate recht genau ausfielen, denn irgendwelche Vergleichswerte konnten nicht herangezogen werden, um ein Urteil über die Verlässlichkeit der Messungen zu ermöglichen.

II.4.1. Korrelationsfunktionen

Allgemeines:

Das Verhalten von Teilchen kann allgemein, in Lösung als auch in gasförmigen Medien, durch Korrelationsfunktionen beschrieben werden. Damit wird ausgedrückt, wie schnell und auf welche Weise Teilchen sich bewegen und wechselwirken. Durch die hohe Teilchenzahl bei Betrachtung mikroskopischer Teilchen ist dieses Problem meist vieldimensional. Erst durch die Annahme von reinen Paarwechselwirkungen wird es überschaubar. Die sogenannten Paarkorrelationsfunktionen (47),(48) berücksichtigen nur jeweils zwei Teilchen A und B. Die Lage der Teilchen wird durch Vektoren $\vec{R}_A$ und $\vec{R}_B$ gekennzeichnet. Der Vektor $\vec{R}_{AB}$, also der Verbindungsvektor zwischen den Teilchen erlaubt die Beobachtung ihrer gegenseitigen Entfernung. Die Orientierung der Teilchen im Raum wird durch die Raumwinkel Ω_A und Ω_B vorgegeben. Als Raum - Zeit - Paarverteilungsfunktion definiert man die Wahrscheinlichkeit zur Zeit t, das Teilchen A in einer bestimmten Lage anzutreffen, wenn gleichzeitig B eine bestimmte andere Lage einnimmt (49). Diese Funktion G_p beinhaltet zwei Anteile:

a) $G_s\left(\vec{R}_A(0),\Omega_A(0),\vec{R}_A(t),\Omega_A(t)\right)$, den "self" - Anteil, also die Wahrscheinlichkeit, ein einziges Teilchen A, das zum Zeitpunkt t=0 die Orientierung $\vec{R}_A(0)$, $\Omega_A(0)$ einnahm, nach einer gewissen Zeit t in der neuen Orientierung $\vec{R}_A(t),\Omega_A(t)$ zu finden.

b) $G_d\left(\vec{R}_A(0),\Omega_A(0),\vec{R}_B(t),\Omega_B(t)\right)$

dieser "distinct" - Anteil macht Aussagen über Nahordnung und Struktur von Flüssigkeiten möglich. Dies ist für kugelförmige, gleichartige Moleküle, in denen die Orientierung nicht maßgebend ist, einfach: Man erhält eine Abhängigkeit von der

Teilchendichte. Wenn die Moleküle sich in verschiedene Sorten unterteilen, erhält man als Anzahl Z von Paarkorrelationsfunktionen bei der Kombinationsmenge m:

nach (62) gilt: $$Z = \left(\frac{V^m_n}{P_m} \right) + n = \frac{n!}{m!(n-m)!} + n \qquad (21)$$

Bei drei verschiedenen Teilchen ergibt sich ein Z von 6.

Die Paarverteilungsfunktionen werden durch einen Satz orthogonaler Winkelfunktionen dargestellt (49). Bei isotroper Rotation geschieht dies durch eine Entwicklung mit Kugelfunktionen.

$$G_d(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \Omega_B) = \sum_{\substack{\mu\nu \\ mnl}} g^{mnl}(r)\, \Phi^{mnl}_{\mu\nu} (\Omega_A, \Omega_B, \vec{R}_{AB})$$

Mögliche Messmethoden, mit denen auch die winkelabhängigen Parameter bestimmt werden können, sind z.B.: Neutronenstreuung, Raleigh - Ramanstreuung, DK - Messungen, Quadrupol - Kernresonanz, IR - Absorptionsspektroskopie u.a.)

<u>Dynamik in Flüssigkeiten:</u>

Zwei verschiedene Möglichkeiten der Bewegung, nämlich rotatorische Diffusion und translatorische Diffusion erfordern eine getrennte Behandlung und somit zwei verschiedene Korrelationsfunktionen:

$$G_s\left(\vec{R}_A(0), \Omega_A(0), \vec{R}_A(t), \Omega_A(t)\right)$$

$$G_s^{trans}\left(\vec{R}_A(0), \vec{R}_A(t)\right) \qquad G_s^{rot}\left(\Omega_A(0), \Omega_A(t)\right)$$

Bei dieser Zerlegung ist statistische Unabhängigkeit von G_s^{rot} und G_s^{trans} Voraussetzung.

Bei Beobachtung der Umorientierung ergibt sich:

$$G_s^{rot}(\Omega_A(0),\Omega_A(t) = \sum_{l\mu} g'_\mu(t)\,\tilde{D}_{\mu\mu}(\Delta\Omega_A) \qquad (23)$$

$$(\Delta\Omega_A) = \Omega_A(0) - \Omega_A(t)$$

g'_μ = zeitabhängige Orientierungskorrelationsfunktionen

$\tilde{D}_{\mu\mu}$ = vollständiger Satz von Winkelfunktionen, der die Bewegung beschreibt.

Diese zeitabhängigen Funktionen für molekulare Umorientierung G_s^{rot}, die theoretisch durch räumliche Mittelung des "self" - Anteils bestimmt werden, sind in der Praxis durch vorgegebene Winkelfunktionen (50),(51),(52),(53) und der experimentellen Bestimmung von $g'_\mu(t)$ zugänglich. Um $g'_\mu(t)$ zu erhalten, muß ein spektroskopisches, zeitlich veränderliches Verhalten eines Moleküls beobachtet werden. Es muß eine "Sonde" vorhanden sein. Als Sonden können, je nach Spektroskopieart, verschiedene, meist vektorielle physikalische Eigenschaften des Moleküls dienen.

Abb.12.: Zur Definition der Orientierungkorrelationsfunktion, Zeitabhängige Orientierung einer Sonde im Raum (aus Lit.49)

In Abbildung 12. übernimmt das permanente Dipolmoment μ eines Moleküls die Aufgabe der Sonde. Zum Zeitpunkt t=0 besitzt es einen Maximalwert. Nach der Zeit t wird die Summe aus sämtlichen beobachteten Werten kleiner. Die Projektion der Sonde auf die gestrichelte Achse wird kleiner. Man erhält eine Projektion des statistischen Mittelwerts sämtlicher neuen $\mu_i(t)$. Dieser Mittelwert sei $\bar{\mu}(t)$. Durch $\frac{\mu(0)}{\bar{\mu}(t)} = \sin\Theta$ kann der Umorientierungswinkel berechnet werden. Nach Variation der Umorientierungszeit t erhält man eine Orientierungskorrelationsfunktion g(t), wie sie in Abbildung 13 gezeigt wird.

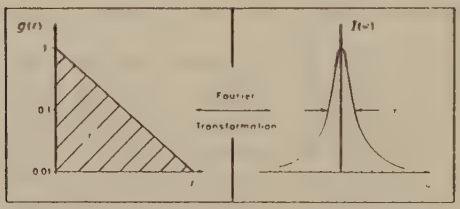

Abb. 13.: Orientierungskorrelationsfunktion g(t) und deren Fouriertransformierte, dem Orientierungsspektrum I(ω) (Nach Lit. 49)

Für isotrope Flüssigkeiten nimmt der Wert g(t) von g(0) = 1 nach unendlicher Zeit auf $g(\infty) = 0$ ab. Dieser Vorgang entspricht einer zeitabhängigen statistischen Mittelung sämtlicher möglichen Projektionen von μ(t) auf die Hauptachse. Im einfachsten Fall ist der Verlauf der Abnahme von g rein exponentiell:

$$g(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Dieser zeitliche exponentielle Abfall entspricht einer Lorentz-

kurve in der Frequenzdomäne. Diese Funktion wird Orientierungsspektrum genannt. Als Sonden kommen folgende physikalische Größen in Betracht.

1)	Dipolmoment μ	Rang 1	FIR - Absorption, Dielektr. Relax.
2)	Dipolmoment $\frac{d\mu}{dq}_v$	Rang 1	IR - Absorption und Linienverbreit.
3)	Hauptachsen Feldgrad. Tensor	Rang 2	NM - Quadrupol Relaxation
4)	Spin - Spin Verbindungsvektor	Rang 2	Intramolekulare NM - Dipolrelaxation
5)	Polarisierbarkeitshauptachsen	Rang 2	Depolarisierte Rayleigh-Streuung
6)	Hauptachsen der Polarisierbarkeit	Rang 2	Raman - Streuung

Für das Problem der Korrelationszeitbestimmung von Pyrrol bzw. Pyrrolassoziaten mit Hilfe der Dipol - Kernresonanz wird das N - ständige Proton des Pyrrols als Sonde beobachtet. Dies entspricht dem Fall 4) in obiger Auflistung. Diese Sonde entspricht dem Vektor $\vec{V}$ in Abbildung 14. Wobei $\vec{V}$ die entfernungsgewichtete Summe aller Verbindungsvektoren von H_N zu den übrigen Protonen des Moleküls darstellt.

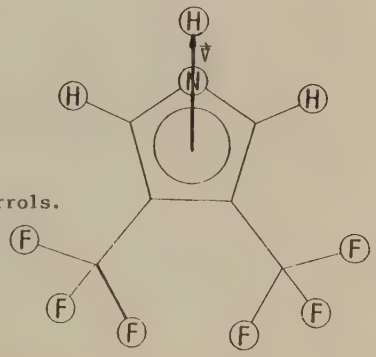

Abb. 14.: Sonde $\vec{V}$ als Summe aller Kopplungsmöglichkeiten zwischen H_N und H_α am Beispiel des $(CF_3)_2$-Pyrrols.

Bei Rotation des Moleküls oder Assoziats um die beiden Achsen senkrecht zu dem Verbindungsvektor ändert $\vec{V}$ ständig seine Richtung. Im Falle des Assoziats, das diesen Vektor genauso besitzt (der Assoziatpartner ist vollständig deuteriert, deshalb keine Änderung von $\vec{V}$) muß man zwei Möglichkeiten unterscheiden. Bei der ersten wird das Assoziat als starre Hantel betrachtet, bei der zweiten ist während der Drehung des Assoziats ein Austausch des Partners bzw. ein Zerbrechen des Assoziats möglich. Die Folgen, die diese Effekte auf effektive Radien und Korrelationszeiten haben, sind im Teil II.4.4. behandelt. Die physikalische Größe, die dem Vektor $\vec{V}$ zugrunde liegt, ist die Kernmagnetische Dipol - Dipol - Relaxationszeit T_1.

II.4.2. Relaxationszeiten

Die experimentelle Messung der Relaxationszeiten samt der hier verwendeten Technik wird im Teil III.5. ausführlich beschrieben. Als Ursachen für die NM - Dipol - Dipol - Relaxation sind zwei Effekte möglich:

a) Anisotroper Energieaustausch von Spins durch den Raum

b) Energieaustausch der Spins über dazwischenliegende Bindungen und Elektronensysteme anderer Atome.

Hierbei wirkt sich Teil a) in wesentlich geringerem Maße aus als Teil b). Der Energieaustausch über die Bindungen hängt von deren Hybridisierungszustand, von der Anzahl der Bindungen, ihrer Lage, dem Bindungswinkel und Torsionswinkel und der Geometrie des Moleküls ab (18).

Bei homogener Elektronenverteilung gilt nach (19) für die elektrische dipolare Kopplung zwischen Protonen die Gleichung (24).

$$D_{ij} = \frac{-h\gamma^2}{4\pi^2} \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) r_{ij}^{-3} \qquad (24)$$

Nach Günther (19) ist die Ursache für die Kernrelaxation u.a. ein fluktuierendes Magnetfeld, das durch Brownsche Molakularbewegung von magnetischen Momenten, Dipolen, Radikalen erzeugt wird.
Dabei verkomplizieren mehrere wechselwirkende Spins in einem einzigen Molekül den Relaxationsmechanismus. Bei einem einzigen Spin existiert nur eine exponentielle Zeitkonstante.
Für die Betrachtung der Relaxation ist in der NMR die spontane Emission unbedeutend.
Deshalb muß, um induzierte Emission zu ermöglichen, ein fluktuierendes Feld vorhanden sein, dessen Frequenz gleich groß ist, wie die Larmorfrequenz des betreffenden Kerns (19). Dabei charakterisiert die Autokorrelationsfunktion von H_{loc} das "magnetische Rauschen" des Gitters.

$$G(\tau) = \langle H_{loc}(0)\, H_{loc}(\tau) \rangle_0 \qquad (25)$$

und als Fourier - Transformierte davon die spektrale Dichtefunktion:

$$J(\omega) = \langle H_{loc}^2(0) \rangle_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{(-1/\tau_c + i\omega)\tau}\, d\tau \qquad (26)$$

Diese Funktion (26) besitzt das Aussehen einer Lorentzkurve. Der exponentielle Abfall von $G(\tau)$ und die dazugehörende Fouriertransformierte in Lorentzform erinnern stark an den FID des NMR - Experiments und dessen Fouriertransformierte, dem Spektrum selbst. Unterschiedlich sind nur die Zeitgrößenordnungen von 10^{-10} Sekunden bei Korrelationszeiten und 10^{0} Sekunden als typische FID - Längen.

Der Verlauf von J(ω) ist verschieden, je nachdem, wie groß ω_0 gegen $1/\tau_c$ ist (siehe Abbildung 15.).

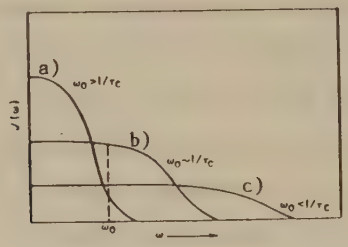

Abb.15.: Spektrale Dichtefunktion J(ω) für drei verschiedene Möglichkeiten des Verhältnisses von ω_0/τ_c.

Nur im Fall c), dem "Extrem Narrowing", ist J unabhängig von der Frequenz in der Umgebung von ω_0.

Unter dieser Voraussetzung wird $T_1' = T_2'$. Den Verlauf dieser beiden Relaxationszeiten in Abhängigkeit von $\ln \tau_0$ zeigt Abbildung 16.

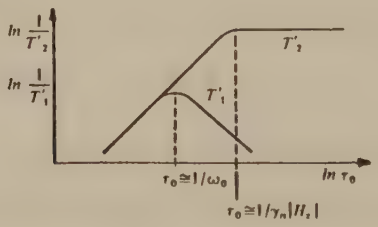

Abb.16.: Verlauf von $\ln 1/T_1'$ bzw. $\ln 1/T_2'$ in Abhängigkeit von der Korrelationszeit.

Damit ist das das Spektrum und der Einfluß des fluktuierenden Feldes hinreichend erklärt. Das nächste Problem ist seine Stärke am Ort des Dipols i.

Allgemein gilt für das Feld, das der Kern i am Ort des Kerns j im Abstand r_{ij} produziert, folgende Beziehung (nach 8):

$$H_{loc} = \pm \mu_i \frac{3\cos^2\theta_{ij} - 1}{r_{ij}^3} \qquad (27)$$

wobei θ den Einstellwinkel zum externen H_o - Feld darstellt.
In einem zwei-Spin-System existieren vier Energieterme und vier verschiedene Übergänge sind denkbar mit den Übergangswahrscheinlichkeiten $W_0, W_{1H}, W_{1H'}, W_2$:

$$W_0 = \frac{1}{10} K^2 \frac{\tau_c}{1 + (\omega_H - \omega_{H'})^2 \tau_c^2} \qquad \beta\alpha \leftrightarrow \alpha\beta$$

$$W_{1H} = \frac{3}{20} K^2 \frac{\tau_c}{1 + (\omega_{H'}\tau_c)^2} \qquad \beta\alpha \leftrightarrow \beta\beta$$

$$K = \gamma_H \cdot \gamma_{H'} \cdot \hbar \, r_{HH'}^{-3}$$

$$W_{1H'} = \frac{3}{20} K^2 \frac{\tau_c}{1 + (\omega_H \tau_c)^2} \qquad \alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta$$

$$W_2 = \frac{3}{5} K^2 \frac{\tau_c}{1 + (\omega_H + \omega_{H'})^2 \tau_c^2} \qquad \alpha\alpha \leftrightarrow \beta\beta$$

In den aufgeführten Wahrscheinlichkeiten tritt die Molekülkonstante K jeweils quadratisch auf. Da die Wechselwirkungsenergie proportional zur Relaxationsrate ist und die Klammerausdrücke gegen Null streben, erhält man:

$$\frac{1}{T} \sim \gamma_H^2 \cdot \gamma_{H'}^2 \cdot r_{HH'}^6 \cdot \tau_c \qquad (28)$$

Für reine Protonenresonanz erhält man $\gamma_1 = \gamma_2$ bzw $\gamma_H = \gamma_{H'}$.
Nur für z.B. ^{13}C - NMR müssen verschiedene γ eingesetzt werden.

Gleichung (28) bezieht sich auf die Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen. In den meisten Molekülen kommen,selbst wenn sie isoliert betrachtet werden, mehr als zwei Dipole vor. In diesem Fall müssen sämtliche Wechselwirkungsmöglichkeiten des betrachteten Kerns aufsummiert werden. In manchen Veröffentlichungen (54), (55),(56),(57),(58)(59) wird der sterische Faktor F mit der Anzahl der vorhandenen Kerne gewichtet. Es wird also ein Mittelwert zwischen allen Kernen und Relaxationsmöglichkeiten gebildet. Dies ist notwendig, wenn mit Hilfe von Spin - Echo - Experimenten (SGSE, PGSE, Kerr-Purcel-Folgen (60),(61)...) ein Mittelwert aller Relaxationszeiten, die unterschiedlich sein können, gemessen wird. Auch bei Messungen mit Hilfe von Sättigungsmethoden ist dieses Verfahren notwendig. Erfolg verspricht es also auch nur bei Molekülen mit äquivaltenten oder fast äquivalenten Kernen (59).

Bei Pyrrol unterscheiden sich die Relaxationszeiten von H_N, H_α, H_β sehr stark. Nur mit Hilfe der $180°-t_i-90°$ - Methode , bei der T_1 - Werte von Protonen selektiv bestimmt werden können, kann auch eine einzige lokalisierte Sonde und damit eine zugehörige Korrelationszeit beobachtet werden.

Mit dieser selektiven T_1 - Messung kann die Selbstkonsistenz der Korrelationszeitberechnung überprüft werden. Relaxationszeiten von α und β - Protonen sind unterschiedlich. Sie führen jedoch zu gleichen Korrelationszeiten, weil der sterische Faktor F (siehe Gleichung 29), der die möglichen Kopplungen mit den jeweiligen Entfernungen berücksichtigt, für α und β - Protonen verschieden ist. Dies gilt nur für sphärische Moleküle und isotrope Verteilungen. Im Teil II.4.7. und II.5.2. wird darauf näher eingegangen. Als endgültige Bestimmungsgleichung für die Rotations - Korrelationszeit τ_c erhält man G1.29.

Damit könen die Korrelationszeiten τ_c für Pyrrol - Monomere, für Pyrrol - Pyridin - Heteroassoziate, für $(CF_3)_2$Pyrrol - Monomere und für $(CF_3)_2$ - Pyrrol - Pyridin - Heteroassoziate berechnet werden. Die dazugehörenden intramolekularen Relaxationszeiten und sterischen Faktoren zeigt Tabelle 6 bis 9.

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{intra} = F\ \tau_c = \hbar^2\gamma^4 \sum_{\substack{i=1 \\ j=2}}^{j=n} d_{ij}^{-6}\ \tau_c \qquad (29)$$

II.4.3. Inter und intramolekulare Relaxations und Korrelationszeiten

Gleichung (29) bezieht sich nur auf Wechselwirkungen innerhalb eines isoliert betrachteten Moleküls, oder in unserem Fall auch Assoziats. In Wirklichkeit werden aber Moleküle nicht isoliert gemessen, sondern innerhalb einer bestimmten Umgebung.
Diese Umgebung besteht aus anderen Molekülen, die ebenfalls magnetische Momente besitzen können.
Wenn man das Beispiel der Bestimmung der intramolekularen Rotationskorrelationszeit vom Pyrrol - Monomeren betrachtet, dann existieren in einem Pyrrol - Cyclohexan - Gemisch folgende Spin -Spin - Wechselwirkungsmöglichkeiten:

1. Intramolekulare Wechselwirkung innerhalb des Pyrrols.
2. Intramolekulare Wechselwirkung zwischen zwei oder mehreren Pyrrolmolekülen.
3. Intramolekulare Wechselwirkung zwischen Pyrrol und den umgebenden Lösungmittelmolekülen des Cyclohexans.
4. Intramolekulare Wechselwirkung innerhalb des Cyclohexans.
5. Intermolekulare Wechselwirkung zwischen Cyclohexan und anderen umgebenden Cyclohexanmolekülen.

Die Wechselwirkungsmöglichkeiten Nr.3,4,5 können eliminiert werden, wenn perdeuteriertes Cyclohexan verwendet wird. Perdeuteriertes Cyclohexan besitzt gleiche Lösungsmitteleigenschaften wie C_6H_{12}. Die physikalischen Eigenschaften, wie Dichte, Viskosität und Molekulargewicht unterscheiden sich etwas. Die Umrechnungen von C_6H_{12} auf C_6D_{12} werden im Teil II.4.5. vorgenommen.

Als einzige störende Wechselwirkung verbleibt jetzt nur noch die intramolekulare Relaxation, bedingt durch Kopplung verschiedener Pyrrolmoleküle. Um auch dies wenigstens rechnerisch auszuscheiden, wird eine Verdünnungsreihe von Pyrrol in C_6D_{12} hergestellt und auf Pyrrolkonzentration gleich Null extrapoliert. Der so erhaltene Wert für die Relaxationsrate entspricht rein intramolekularer Pyrrol-H_N - Relaxation. Abbildung 17. zeigt die Ermittlung von intramolekularen Relaxationsraten bei verschiedenen Temperaturen am Beispiel des Pyrrol - Monomeren. Für die Bestimmung der intramolekularen Relaxationsrate des Pyrrol - Pyridin - Heteroassoziats bzw. der $(CF_3)_2$ - Derivate wird statt Pyridin perdeuteriertes Pyridin verwendet. Für die Extrapolartion auf unendlich geringe Konzentration von Pyrrol existieren zwar Werte bis zum Molenbruch $X = 0.5$, jedoch ist die Verwendung dieser Konzentration relativ unrealistisch. Nur bei geringen Pyrrolkonzentrationen und der Annahme eines reinen, ungestörten Dimerengleichgewichts ist ein linearer Kurvenverlauf zu erwarten. Bei höheren Temperaturen werden grundsätzlich kleinere Relaxationsraten bzw. längere Relaxationszeiten gemessen. Der Grund dafür liegt einerseits in der geringeren Viskosität des Lösungsmittels und andererseits in sich ändernden Mikrostepfaktoren und verschobenen Gleichgewichten (siehe auch Teil II.4.5.).

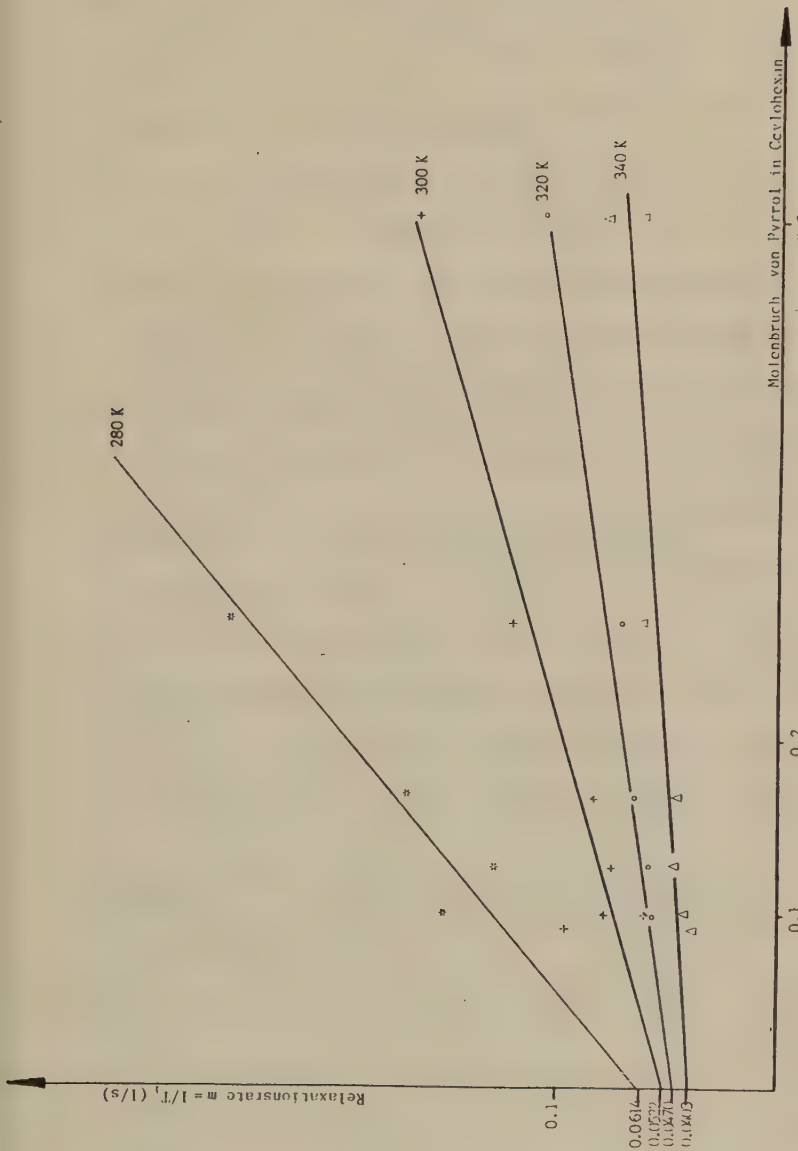

Abb.17.: Relaxationsraten vom Stickstoffproton des Pyrrols in verschiedenen Pyrrol/C_6D_{12} Gemischen, zur Bestimmung der intramolekularen Relaxationsrate.

Die Unsicherheit der Extrapolation ist, abgesehen von dem eventuellen nicht linearen Verlauf der Kurve, auch durch die beträchtlichen Ungenauigkeiten der Messwerte selbst, recht groß (siehe Fehlerbetrachtung). Für alle anderen Systeme geschieht die Bestimmung der intramolekularen Relaxationrate auf die gleiche Weise. Im Falle des $(CF_3)_2$-Pyrrol - Monomeren wird diese Unsicherheit noch beträchtlich erhöht, dadurch daß, bedingt durch die schlechte Löslichkeit der Substanz, extrem hohe Verdünnungen gemessen werden müssen. Die Molenbrüche bewegten sich in diesen Fall im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-3}(mf). Teilweise mußten deshalb Ausreißer ganz verworfen und manche Werte mehrmals vermessen werden. In der folgenden Auflistung (Tab. 6,7,8,9) werden alle ermittelten intramolekularen Relaxationszeiten, Molekülkonstanten F, und daraus berechneten Korrelationszeiten τ für verschiedene Temperaturen zusammenhängend dargestellt. Beim Vergleich der Molekülkonstanten F fällt deren Ähnlichkeit auf. Alle vier Moleküle, substituierte wie unsubstituierte, weichen nur um 5% voneinander ab. Grund dafür ist die schwache Fernwirkung der Kopplung, die mit r^{-6} eingeht. In erster Näherung könnte die ß-Kopplung vernachlässigt werden und damit wäre ein direkter Vergleich der Relaxationszeiten der einzelnen Moleküle möglich.

Die Korrelationszeit selbst ist eine Funktion der Temperatur, der Viskosität des Lösungsmittels, der Größe des betrachteten Moleküls und dem Größenverhältnis zwischen diesem und einem Lösungsmittelmolekül, was durch einen Faktor ausgedrückt werden kann(63),(64),(65).

Berechnung des molekülspezifischen Faktors F:

$$F = \frac{h^2}{4\pi^2}\,\gamma^4 \sum d_{ij}^{-6} = 5.69632\ 10^{-37} \sum d_{ij}^{-6}\ (1/s^2)$$

Tabelle 6.: Pyrrol - Monomeres

$F = 4.79022\ 10^{9}\ s^{-2}$

Temperatur T (K) :	280	300	320	340
$T_{1_{intra}}$:	16.29 s	19.15 s	21.27 s	24.81 s
Relaxationsrate m :	0.0614 s^{-1}	0.0522 s^{-1}	0.0470 s^{-1}	0.0403 s^{-1}
Korrelationszeit τ:	12.815 ps	10.901 ps	9.815 ps	8.414 ps

Tabelle 7.: Pyrrol - Pyridin - Heteroassoziat

$F = 4.79022\ 10^{9}\ s^{-2}$

Temperatur T (K) :	280	300	320	340
$T_{1_{intra}}$:	10.12 s	12.13s	14.72 s	16.36s
Relaxationsrate m:	0.0988 s^{-1}	0.08244 s^{-1}	0.0679 s^{-1}	0.0611 s^{-1}
Korrelationszeit τ:	20.63 ps	17.21 ps	14.18 ps	12.76 ps

Tabelle 8.: $(CF_3)_2$ - Pyrrol - Pyridin - Heteroassoziat

$F = 4.57913\ 10^{9}\ 1/s^2$

T (K) :	280	290	300	320	340	360
$T_{1_{intra}}$:	2.36 s	2.86 s	3.72 s	5.26 s	8.00 s	10.26 s
m :	.4237 s^{-1}	.3496 s^{-1}	.2688 s^{-1}	.1901 s^{-1}	.125 s^{-1}	.0975 s^{-1}
τ :	92.53 ps	76.35 ps	58.70 ps	41.52 ps	27.30 ps	21.28 ps

Tabelle 9.: $(CF_3)_2$ - Pyrrol - Monomeres

$F = 4.57913\ 10^9\ 1/s^2$

Temperatur (K) :	290	300	310	320	330	340
$T1_{intra}$:	6.46 s	7.02 s	9.82 s	11.01 s	12.92 s	13.69
Relaxationsrate m:	$.1548\ s^{-1}$	$.1425\ s^{-1}$	$.1018\ s^{-1}$	$.0908\ s^{-1}$	$.0774\ s^{-1}$	$.073\ s^{-1}$
Korrelationszeit τ :	33.81 ps	31.11 ps	22.24 ps	19.83 ps	16.90 ps	15.95 ps

Die vorliegenden intramolekularen Relaxationszeiten basieren nur auf Messungen und dem Modell der Dipol - Kopplung mit isotroper Verteilung. Die Korrelationszeit selbst hängt zusätzlich noch von verschiedenen anderen Parametern ab. Dies ist, wie auch in den Tabelle ersichtlich ist, einerseits die Temperatur und andererseits das betrachtete Molekül mit seinen Eigenschaften.

Die Herstellung eines Zusammenhangs zwischen verschiedenen physikalischen Parametern von Stoff und Lösungsmittel und der Korrelationszeit τ gelingt durch ein Modell nach Stokes, Einstein und Debye (66)(67). Mit der Hilfe eines solchen Modells sollte es möglich sein, die experimentell bestimmten Korrelationszeiten zu interpretieren.

II.4.4. Debye Modell

Für makroskopische Bewegung wurde die benötigte Kraft erstmals von Stokes um die Jahrhundertwende beschrieben. Nach (68) gilt für die benötigte Kraft für translatorische Bewegung in einem Medium der Viskosität η und der Geschwindigkeit v:

$$F = 6 \pi \eta a v \qquad (30)$$

und für die Rotation dieser Kugel mit dem Radius a in derselben Flüssigkeit gilt für den Rotations-Reibungskoeffizienten:

$$\xi = \frac{T}{\dot{\psi}} = 8 \pi a^3 \eta \qquad (31)$$

dabei bedeuten: T = angelegtes Drehmoment, das die Rotation erzeugt (Reibungsmoment).

$\dot{\psi}$ = Winkelgeschwindigkeit

Beide Gleichungen (30) und (31) gelten nur für den Fall der makroskopischen Reibung. Wenn jedoch bewegter Körper und Lösungsmittelmolekül in der gleichen Größenordnung sind, tritt an die Stelle der makroskopischen translatorischen Bewegung, die kontinuierlich ist, eine Folge von Mikrosprüngen (59), die durch Sprunglängen und Sprunghäufigkeit charakterisiert wird.
Nach einer Theorie von Gierer und Wirtz (63) muß ein Korrekturfaktor f hinzugefügt werden.
Deshalb muß auch die Debye-Gleichung (32), die die Korrelationszeit mit einer Rotationsdiffusionsrate verknüpft, korrigiert werden. Im klassischen Fall gilt nach (66) folgende Beziehung:

$$D = k T / \xi \qquad (32)$$

und für die Korrelationszeit pro möglichem Rotationsfreiheitsgrad i:

$$\tau_i = \frac{1}{6D_i} \qquad (33)$$

Dies führt schließlich zu Gleichung (34), mit der, wenn bekannte Werte für Viskosität, Molekülgröße und Mikrostepfaktor eingesetzt werden, Korrelationszeiten auf anderem Weg bestimmt werden können.

$$\tau = \frac{4\pi a^3 \eta}{3kT} f = \frac{V\eta}{kT} f \qquad (34)$$

Jetzt ist auch leicht zu erklären, warum bei den vier verschiedenen Molekülen, deren Korrelationszeiten im Teil II.4.3. angegeben wurden, sich in diesen sehr stark unterscheiden. Der Grund liegt hauptsächlich in den verschiedenen Molekülgrößen und den verschiedenen Meßtemperaturen, die zudem eine Variation der Viskosität bewirken. Wird in Gleichung (34) die bekannte Viskosität des Lösungsmittels und sämtliche Konstanten eingesetzt, dann erhält man für den Radius von einem Ångström eine Korrelationszeit von 1 ps bei 300 K.

II.4.4.1. Molekülradien und effektive Molekülvolumina

Um Korrelationszeiten nach Gleichung (34) zu berechnen, müssen die Molekülradien bekannt sein. Die einfachste Möglichkeit ist es, diese mit Hilfe der Avogadrozahl und der Dichte direkt zu bestimmen. Dabei wird jedoch vernachlässigt, daß sich ein Molekül in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden verhält und verschieden viel Platz braucht. Eine andere Möglichkeit der Bestimmung geht über die geometrischen Moleküldimensionen, die z.B. durch Röntgenbeugung bekannt sind. Dann ist allerdings ein Strukturmodell nötig. Für kugelförmige Moleküle ist die hexagonal dichteste Kugelpackung die sinnvollste Annahme. Die hier betrachteten Moleküle und Assoziate sind jedoch nicht kugelförmig, weshalb die Rotation um verschiedene Achsen auch verschieden stark begünstigt ist. Tabelle 10 zeigt den Platzbedarf und die effektiven Volumina von verschiedenen Molekülmodellvorstellungen.

		Pyrrol	$(CF_3)_2$-Pyrrol	Pyridin	Pyrrol/Pyridin	$(CF_3)_2$-Pyrrol/Pyridin
Aus kub. dicht. Kugelpackung	(1)	85.25	*	98.92	184.17	*
wie (1), aber maximale Raumerfüllung	(2)	115.20	*	133.68	248.88	*
Quader mit V = a b c	(3)	143.40	331.56	142.32	276.62	561.41
Zylinder mit Radius $\frac{b}{2}$ und Höhe a	(4)	219.25	484.33	214.02	423.02	820.09
reiner Bedarf der Orbitale	(5)	71.50	107.00	91.53	163.03	198.53
Scheibe der Höhe c und Radius r_{max}	(6)	122.75	271.41	141.76	264.51	413.17
Als Kugel mit Radius r_{max}	(7)	163.19	363.54	202.52	365.71	593.06
wie (7), jedoch Assoziate nicht als Summen der Monomeren	(8)	163.19	363.54	202.52	1000.72	1442.92

Tabelle Nr. 10.: Raumbedarf von Molekülen und Assoziaten bei verschiedenen zugrunde gelegten geometrischen Ausmaßen und Bewegungsmöglichkeiten. Die Angaben zur Art der Berechnungen sind auf den nächsten Seiten erläutert.

* : keine Dichtemessungen bekannt; da sehr wenig Substanz zur Verfügung stand auch nicht selbst vorgenommen.

Volumenangaben in Kubikangström ($Å^3$)

Erläuterungen zu Tabelle 10.:

Nr.1: Mit Hilfe der Dichte ρ, dem Molekulargewicht M, der Avogadrokonstante N_A und einem sterischen Raumerfüllungsfaktor f können die einzelnen Volumina berechnet werden:

$$V = \frac{M}{N_A \rho} f \qquad (35)$$

wobei: ρ (Pyridin) = 0.9819 g/cm³ (nach Lit.69)
ρ (Pyrrol) = 0.9691 g/cm³ (") bei 300 K
f = 0.74 (nach Lit.30)
N_A = $6.022\,10^{23}$ 1/Mol (nach Lit.38)

Hierbei wurde die Dichte des nicht deuterierten Pyridins verwendet, da sich die Deuterierung im Molekülvolumen praktisch nicht bemerkbar macht. Der Faktor f gilt nur für kugelförmige Moleküle. Bei idealer Schichtung, also ohne Freiräume zwischen den Molekülen wird f = 1 und bei sehr sperrigen Molekülen, wie z.B. das $(CF_3)_2$ - Pyrrol wird ein kleineres f erwartet.

Nr.2: Wenn f = 1 hat man die Situation der maximalen Raumerfüllung.

Nr.3: Mit Hilfe von den geometrischen Molekülausmaßen, die durch spektroskopische Methoden (10)(69) erhalten wurden, läßt sich ein geometrischer Raumbedarf herleiten. Als einfachstes Beispiel dient ein Quader der Höhe c, der Länge a und Breite b.

Die Daten aus (69) bestimmen die Lage der Kernorte. Um die tatsächliche Ausdehnung feststellen zu könne, müssen die Van der Waals Radien der jeweiligen Atome addiert werden. Bei der Ausbildung von H - Brücken reduzieren sich diese und man erhält einen etwas kleineren Stickstoff - Stickstoff - Abstand, als durch bloße Berücksichtigung der Einzelradien. Für die Dicke eines Aromaten erhält man nach (30) einen Wert von 3.4 Å. Der Van der Waalsradius von Wasserstoff beträgt nach (30) 1.2 Å und derjenige von Fluor 1.35 Å.

Nr.4: Wenn das Molekül bzw. Assoziat um seine Symmetrieachse rotiert, erhält man einen Zylinder und bei ungleichen Radien in Y - Richtung einen Kegelstumpf.

Nr.5: Werden nur die tatsächlichen Volumina der Kalottenmodelle berücksichtigt, erhält man dieses Volumen, das gleichzeitig im Vergleich zu allen anderen Fällen das kleinste darstellt. Seine Größe ist bestimmt zu klein, da es undenkbar ist, daß jede Lücke eines Moleküls, vor allem wenn es sich in Lösung befindet, durch ein anderes Molekül ausgefüllt wird.

Nr.6: Betrachtet man die Moleküle in der Draufsicht, und läßt sie um eine Achse senkrecht dazu rotieren, dann erhält man Scheiben mit einem Radius r_{max}, der dem maximalen Radius des Moleküls entspricht.

Nr.7: Nimmt man an, daß das Molekül um jede seiner Achsen rotiert, dann erhält man eine Kugel mit dem Radius r_{max}.

Nr.8: Dieses Volumen wird berechnet, wie Nr.7. Zusätzlich wird die H-Brücke berücksichtigt. Die Monomerenvolumina bleiben somit gleich. Lediglich die Volumina der Assoziate erscheinen größer, da sie nicht, wie in (7) die Summen der Monomeren sind, sondern Kugeln mit dem Durchmesser des gesamten Assoziats.

Sämtliche Messungen und Überlegungen beziehen sich auf Flüssigkeiten und auf Assoziate, die in Flüssigkeiten gelöst sind. Deshalb ist es auch nicht unbedingt richtig, von einer hexagonal dichtesten Kugelpackung oder irgend einer anderen möglichen Kristallstruktur zu sprechen. Für das Problem des Pyrrols werden Messungen in Cyclohexan gemacht. Es bewegen sich also monomere Pyrrolmoleküle in einer Cyclohexanumgebung. Die Wechselwirkung zwischen Pyrrol und C_6D_{12} ist sehr schwach. Die Pyrrolmoleküle werden sich also, verglichen mit Messungen in assoziierenden Lösungsmitteln,

schnell und ungeregelt drehen und bewegen, was durch eine kurze Korrelationszeit ausgedrückt wird. Ihr Raumbedarf wird also eher durch eine Kugel oder Zylinder bestimmt, als durch den der maximalen Raumerfüllung, einem Quader oder der bloßen Orbitalvolumina.
Als wahrscheinlichste Möglichkeit bieten sich Nr.1,4,7 oder 8 an. Durch Vergleich der Korrelationszeiten, die bei gleichen Temperaturen ja dem Volumen proportional sein sollten, kann entschieden werden, welches Modell das sinnvollste ist.

II.4.4.2.: Effektive und tatsächliche Dimerenkorrelationszeiten.

Wenn man über die Gleichgewichtskonstante den prozentualen Anteil an Monomeren und Dimeren bestimmt, dann erhält man für Pyrrol in Pyridin bei kleiner werdenden Pyrrolkonzentrationen einen relativ konstanten Dimerenanteil. Für Pyrrol - Pyridin und $(CF_3)_2$-Pyrrol - Pyridin gilt:

$$K_c = \frac{\{ab\}}{\{a\}\cdot\{b\}} \qquad (36)$$

wobei: $\{ab\}$ = Konzentration des Dimeren
und $\{a\},\{b\}$ = Konzentrationen der monomeren Partner

mit C_1 und C_2 als Pyrrol bzw. Pyridinanfangskonzentration folgt:

$$K_c = \frac{\{ab\}}{\{C_1-\{ab\}\}\cdot\{C_2-\{ab\}\}} \qquad (37)$$

und mit der Näherung: wenn $C_2 \gg C_1$ (d.h. wenig Pyrrol in viel Pyridin)

dann gilt $$K_c \approx \frac{\{ab\}}{C_2\{C_1-\{ab\}\}} \qquad (38)$$

$$\Rightarrow \quad K_c \cdot C_2 \approx \frac{\{ab\}}{\{C_1-\{ab\}\}} \qquad (39)$$

dabei ist $K_c \cdot C_2$ praktisch konstant, folglich ist auch $\frac{\{ab\}}{C_1-\{ab\}}$ konstant.
Es resultiert also, unabhängig von C_1, ein konstantes Verhältnis.

Mit Gleichung (39) kann das Monomeren - Dimeren - Verhältnis und der prozentuale Anteil an Dimeren bzw. Monomeren berechnet werden.

Pyrrol - Pyridin:

Temperatur (K)	290	300	310	320
Gleichgewichtskonst.	50.17	44.79	30.66	27.33
Monomerenanteil (%)	1.95	2.18	3.16	3.53

$(CF_3)_2$ - Pyrrol - Pyridin:

Temperatur (K)	310	320	330	340	350
Gleichgewichtskonst.	488.69	487.34	377.99	274.69	214.68	183.17
Monomerenanteil (%)	0.204	0.205	0.265	0.363	0.464	0.543

Bei Messungen von Korrelationszeiten dieser beiden Heteroassoziate werden direkt nur Korrelationszeiten gemessen, die sich aus einem Monomeren und einem Dimerenanteil zusammensetzen.
Je nach Lebensdauer der Assoziate gilt nach (65)folgende Beziehungen:

Langsamer Austausch (Lebensdauer $> 10^{-11}$s): $\tau_{eff} = p_1\tau_1 + p_2\tau_2$ (40)

Schneller Austausch (Lebensdauer $< 10^{-11}$s): $\tau_{eff}^{-1} = p_1\tau_1^{-1} + p_2\tau_2^{-1}$ (41)

dabei ist: τ_{eff} = gemessene effektive Korrelationszeit
τ_1 = Korrelationszeit des Monomeren
τ_2 = Korrelationszeit des Dimeren (100 %)
p_1 = Monomerenanteil
p_2 = Dimerenanteil
$p_1 + p_2 = 1$

Wenn man für 300 Kelvin die tatsächlichen Dimerenkorrelationszeiten berechnet, dann erhält man für das $(CF_3)_2$-Pyrrol - Dimere: $\tau_{Dim} = 58.807$ ps
und für Pyrrol - Pyridin $\tau_{Dim} = 17.435$ ps.

Bei beiden Berechnungen wurde angenommen, daß die Lebensdauer der H - Brücke kurz gegenüber der Korrelationszeit ist.
Diese berechneten Dimerenkorrelationszeiten unterscheiden sich um weniger als 1 % von den gemessenen effektiven Korrelationszeiten, so daß auf eine Korrektur sämtlicher effektiven Meßwerte verzichtet werden kann.
Im Falle des langsamen Austauschs sind die Fehler noch kleiner.

II.4.5. : Vergleich der verschiedenen Volumen-Modellvorstellungen

Nach Gleichung (34) soll das Volumen des betrachteten Moleküls der Korrelationszeit proportional sein. Dann muß auch das Verhältnis der vier betrachteten Moleküle zueinander dem Verhältnis ihrer Korrelationszeiten entsprechen:

	System	τ_{300}	τ'_{300}	V(3)	V(4)	V(5)	V(6)	V(7)	V(8)
a)	Pyrrol :	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
b)	$(CF_3)_2$-Pyrrol :	2.85	2.59	2.31	2.21	1.50	2.21	2.23	2.23
c)	Pyrrol-Pyridin :	1.58	1.56	1.92	1.92	2.28	2.15	2.24	6.13
d)	$(CF_3)_2$-Pyrrol-Pyridin:	5.38	5.44	3.91	3.74	2.77	3.37	3.63	8.84

Tab.Nr.11.: Verhältnisse von Korrelationszeiten und Volumina jeweils zueinander und bezogen auf den geringsten Wert in der Reihe, was in allen Fällen Pyrrol war.
τ_{300} = gemessene Korrelationszeit bei 300 Kelvin.
τ'_{300} = durch Interpolation von $\ln \tau$ gegen 1/T auf 300 Kelvin erhaltener Wert.
V(i)= Verhältnisse der Volumina der einzelnen Moleküle, berechnet nach einer der Möglichkeiten (3) bis (8) nach Tab.10.

Es ist leicht erkennbar, daß die Verhältnisse V(8) absolut nicht mit den Korrelationszeitverhältnissen übereinstimmten. Auch im Fall (5) liegt der Fehler noch bei 40 %. Eine etwas bessere Übereinstimmung geben (6) und (7). Die bei weitem beste Übereinstimmung findet man für V(3) und V(4) mit einer Abweichung von 15 % relativ zu den durch Interpolation gewonnen Korrelationszeitverhältnissen.

Diese recht gute Übereinstimmung legt den Schluß nahe, daß in den betrachteten Lösungsmitteln Cyclohexan und Pyridin die Assoziate hauptsächlich um ihre Längsachse rotieren, bzw. daß die Rotation um die Achsen senkrecht dazu wesentlich langsamer verläuft. Zumindest muß sie so langsam verlaufen, daß während der Rotation die umgebenden Lösungsmittelmoleküle

teilweise mitwandern oder ausweichen können. Da diese Lösungsmittelmoleküle wesentlich kleiner als die Assoziate sind, ist dies ohne Probleme möglich.

Bei beiden gut übereinstimmenden Möglichkeiten V(3) und V(4) ist zu erkennen, daß der Wert für das fluorierte Heteroassoziat zu niedrig im Vergleich zu den Messwerten liegt. Dagegen sind die Werte für das unsubstituierte Heteroassoziat zu hoch im Vergleich zum Messwert. Außerdem ist:

$$\frac{\tau_c}{\tau_a} < \frac{\tau_d}{\tau_b}$$

Dies läßt sich nur durch die um eine Zehnerpotenz höhere Gleichgewichtskonstante des fluorierten Assoziats erklären. Dieses besitzt eine so große Stabilität, daß es eher wie eine starre Hantel betrachtet werden kann. Dagegen ist die Gleichgewichtskonstante vom Pyrrol-Pyridin-Assoziat kleiner und damit ein Zerbrechen des Assoziats während der Bewegung wahrscheinlich. Um über dieses Problem nähere Aussagen möglich zu machen, sollte die Temperaturabhängigkeit und Viskositätsabhängigkeit der Korrelationszeit betrachtet werden. (Teil II.4.6.)

Eine weitere Erklärung ist eine mögliche Veränderung des Mikrostepfaktors f. Nach Gierer und Wirtz (63) gilt für den Mikrostep-Faktor der Rotation:

$$f = \left(6\frac{r'}{r} + \frac{1}{(1+r'/r)^3} \right)^{-1} \qquad (42)$$

r' = Radius des Lösungsmittelmoleküls
r = Radius des betrachteten Moleküls (hier Pyrrol bzw. seine Assoziate)

somit erhält man folgende Mikrostepfaktoren:

f_a (Pyrrol in C_6D_{12})	= 0.152
f (Pyrrol in Pyridin)	= 0.164
f_c (Pyrrol-Pyridin in Pyridin)	= 0.183
f_b ($(CF_3)_2$-Pyrrol in C_6D_{12})	= 0.180
f_d ($(CF_3)_2$-Pyrrol-Pyridin in Pyridin)	= 0.218

Wenn für die Verhältnisse, die in Tabelle 11. angegeben werden, zusätzlich die Änderung der Mikrostep-Faktoren in Gleichung 34 berücksichtigt werden, dann sind die längeren Korrelationszeiten für die $(CF_3)_2$-Pyrrol-Pyridin Assoziate leicht zu erklären. Die gemessenen Korrelationszeitverhältnisse sind um 28 % zu hoch im Vergleich zu den Volumenverhältnissen. Nach der Korrektur des Mikrostep-Faktors von 0.163 auf f_{korr} = 0.218 erhöhen sich die korrigierten Volumenverhältnisse um 25.3 %. Damit stimmen erwartete und gemessene Verhältnisse im Falle des fluorierten Heteroassoziats überraschend gut überein.
Für das $(CF_3)_2$-Pyrrol-Monomere bringt eine Mikrostep-Faktor-Korrektur ebenfalls eine Übereinstimmung bis auf ca 2%.
Beim unsubstituierten Monomeren und Assoziat bewirkt die Berücksichtigung des Mikrostep-Faktors praktisch keine Änderung, da hier die Größenverhältnisse von Lösungsmittel und untersuchtem Molekül nicht sehr unterschiedlich sind.
Nach Gleichung 34 gilt:

$$\frac{\tau_a}{\tau_b} = \frac{V_a\, f_a\, C\, \eta_a}{V_b\, f_b\, C\, \eta_b}$$

η = Makroviskosität
V_a = Volumen von Pyrrol
V_b = Volumen von $(CF_3)_2$-Pyrrol/Pyrid
C = Konstante

Die linke Seite ergibt nach Messungen (Tab.11.) einen Wert von 5.44 .
Das gewählte Modell (Quader oder Zylinder) ergibt ein V_a/V_d = 3.91.
Nach dem Einsetzen der Mikrostepfaktoren erhält man für die rechte Seite der Gleichung einen Wert von 5.6 bzw. 5.36 (für Zylinderform).
Damit erhält man eine Übereinstimmung vom Messwert zum theoretischen Modell besser als 1 %. Die Durchführung dieser Korrektur führt zu folgenden korrigierten Verhältnissen:

	$V(3)_{korr.}$	$V(4)_{korr.}$	Abweichung zum Messwert	
a) Pyrrol :	1.00	1.00	0.00%	0.00%
b) $(CF_3)_2$-Pyrrol :	2.78	2.66	6.66%	0.38%
c) Pyrrol/Pyridin :	2.31	2.31	45%	45%
d) $(CF_3)_2$-Pyrrol/Pyridin :	5.60	5.36	2.94%	1.47%

Diese, in allen Fällen, bis auf das Pyrrol-Pyridin-Heteroassoziat, sehr gut übereinstimmenden Werte erhärten die Vermutung, daß der dominierende Grund für die Abweichung im Fall c) die kürzere Lebensdauer dieses Assoziats sein muß. Es kann nicht, wie alle anderen Moleküle, als starre Hantel betrachtet werden.

II.4.6.: Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit

In Gleichung 34 ist die Korrelationszeit reziprok von der Probentemperatur abhängig.

Hinzu kommt eine Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Lösungsmittels. Nach (70) gilt dafür in erster Näherung folgender Ausdruck:

$$\eta\,(T) = \eta_o e^{\frac{C}{T}} \qquad (43)$$

Allerdings zeigt dieses exponentielle Gesetz über größere Temperaturintervalle beträchtliche Abweichungen vom tatsächlichen Verhalten. Deshalb wird die Bestimmung von η_o, der Grenzviskosität bei unendlich hoher Temperatur, durch Auftragen von $\ln \eta$ gegen $1/T$ sehr ungenau.

Aus (43) und (34) erhält man: $\tau_c = \frac{4\,\pi a^3}{3k}\,\frac{1}{T}\,\hat{\eta}_o\, e^{\frac{C}{T}}$ (44)

und daraus: $\ln \tau_c T = \ln A + \frac{C}{T}$ (45)

$\hat{\eta}_o$ = Microgrenzviskosität bei unendlich hoher Temperatur

$C = \frac{\Delta E}{R}$ = temperaturunabhängige Funktion der Rotations bzw. Verschiebungsenergie (nach Lit.45)

A = temperaturunabhängige Konstante.

Wenn man $\ln \tau_c \cdot T$ gegen $1/T$ aufträgt erwartet man deshalb eine Gerade, die im Achsenabschnitt das Volumen des untersuchten Moleküls und in der Steigung einen Parameter, der von Struktur, Molekulargewicht und Nahordnung der Flüssigkeit abhängigt, aufzeigt.

Dieser Parameter hat nach (11) oft etwa den Wert von einem Drittel der Verdampfungsenthalpie.

In Abbildung 18 wird das exponentielle Verhalten dieser Funktion für alle betrachteten Moleküle gezeigt. Abbildung 19 stellt die logarithmierte Form von Abbildung 18 dar.

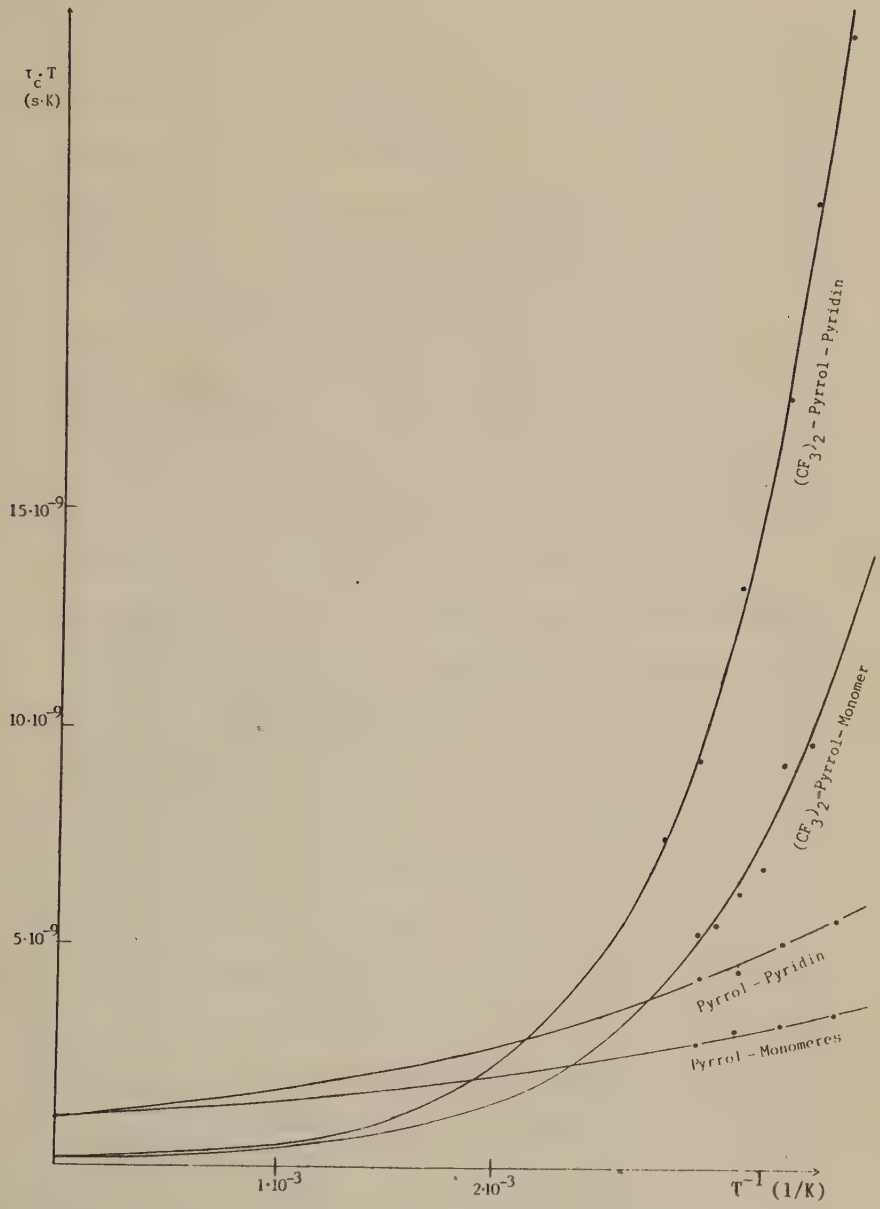

Abb.18.: Exponentielle Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit für vier verschiedene Moleküle.

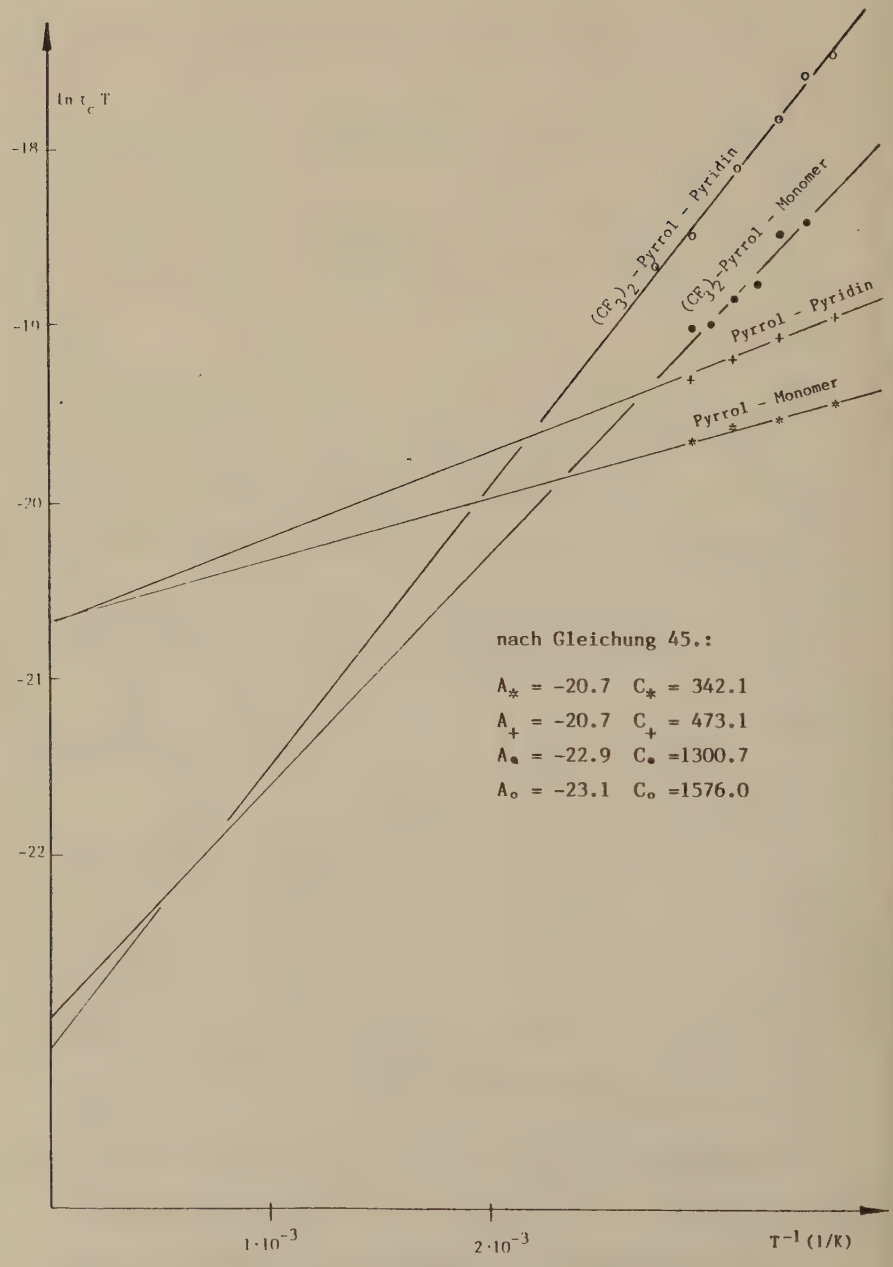

Abbildung 19.: Temperaturabhängigkeit der Rotationskorrelationszeit

Nach Gleichung 45 sollten die Achsenabschnitte der Geraden in Abbildung 19 nur noch von einem lösungsmittelspezifischen Faktor und von der Molekülgröße der untersuchten Substanz abhängen. Betrachtet man die beiden Monomersysteme mit Cyclohexan als Lösungsmittel, so stellt man fest, daß die Konstante A für das $(CF_3)_2$-Pyrrol-Monomere einen niedrigeren Wert besitzt als für das nicht substituierte Monomere. Erwartet wird jedoch, entsprechend dem größeren Radius, ein höherer Wert. Genauso verhält es sich bei den beiden Heteroassoziaten. Diese Abweichungen sind nur durch einen nicht streng exponentiellen Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur zu erklären. Zudem liegen die Messintervalle so dicht beisammen, daß geringste System und Messfehler zu extremen Abweichungen in der Extrapolation führen können.

Um Aussagen über die erwartete Größenordnung von A möglich zu machen, wird diese Konstante nach Gleichung 45 mit Hilfe der Volumina aus Tab.10 berechnet. Da man auch den Mikrostep-Faktor f in die Konstante einbeziehen kann, ergeben sich letztendlich folgende temperaturunabhängige A-Werte:

a) Pyrrol in Cyclohexan : $\frac{A}{\eta_0} = 1.5784\ 10^{-6}\ m\,K\,s^3Kg^{-1}$

b) $(CF_3)_2$-Pyrrol in Cyclohexan : $\frac{A}{\eta_0} = 4.3216\ 10^{-6}$ "

c) Pyrrol-Pyridin in Pyridin : $\frac{A}{\eta_0} = 3.6656\ 10^{-6}$ "

d) $(CF_3)_2$-Pyrrol-Pyridin in Pyridin: $\frac{A}{\eta_0} = 8.8620\ 10^{-6}$ "

Um alle vier Werte miteinander vergleichen zu können, muß die Grenzviskosität für unendlich hohe Temperatur noch bestimmt werden. Es bietet sich ein Extrapolationsverfahren an, bei dem Literaturwerte von verschiedenen Temperaturen logarithmiert und auf $1/T = 0$ extrapoliert werden.

Für Cyclohexan und Pyridin sind Literaturwerte bekannt (71).

Die perdeuterierte Form dieser Lösungsmittel besitzt jedoch eine etwas höhere Viskosität.

Nach Andrade (72) gilt:

$$\eta = j\rho^{1/3} e^{c\rho/T} \qquad (46)$$

Mit der Annahme, daß die Konstanten j und c für C_6D_{12} und C_6H_{12} gleich sind, erhält man:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{j}{j} \frac{\rho_1^{1/3}}{\rho_2^{1/3}} \frac{e^{c\rho/T}}{e^{c\rho/T}} = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{1/3} \frac{e^{c\rho_1/T}}{e^{cM_2\rho_1/TM_1}}$$

Wenn das Molvolumen für C_6D_{12} und C_6H_{12} gleich groß ist, dann bleibt als letzte Unbekannte noch die Konstante c.

Diese erhält man durch Auftragen von $\ln\eta_1$ gegen ρ/T aus der Geradensteigung.

Temperatur	$\eta_{Pyridin}$	$\rho_{Pyridin}$	$\eta_{Pyridin\ D_5}$	$\eta_{C_6H_{12}}$	$\rho_{C_6D_{12}}$	$\eta_{C_6D_{12}}$
280	1.1192	0.9963	1.4043	1.2263	0.7937	2.2631
290	0.9737	0.9853	1.2104	1.0230	0.7821	1.8365
300	0.8550	0.9751	1.0538	0.8638	0.7712	1.5120
310	0.7571	0.9655	0.9258	0.7374	0.7611	1.2612
320	0.6755	0.9566	0.8201	0.6357	0.7515	1.0643
330	0.6068	0.9481	0.7318	0.5530	0.7426	0.9078
340	0.5486	0.9402	0.6574	0.4851	0.7342	0.7819
350	0.4989	0.9327	0.5944	0.4286	0.7262	0.6793
360	0.4561	0.9257	0.5404	0.3814	0.7187	0.5949
∞	0.0197		0.0191	0.0064		0.0055

Tab.Nr.12.: Viskositäten und Dichten von deuterierten und undeuterierten Lösungsmitteln in (cP) und (g/cm³)

$c_{Pyridin} = 910.2083$ cp cm³ K / g

$c_{Cyclohexan} = 1393.9240$ "

Somit erhält man für die Konstante A aus Gleichung 45 folgende Werte:

Pyrrol in C_6D_{12} : $A = 8.6812\ 10^{-13}$ K s

$(CF_3)_2$-Pyrrol in C_6D_{12} : $A = 2.3769\ 10^{-12}$ K s

Pyrrol-Pyridin in Pyridin D_5 : $A = 7.0013\ 10^{-12}$ K s

$(CF_3)_2$-Pyrrol-Pyridin in Pyridin D_5: $A = 1.6926\ 10^{-11}$ K s

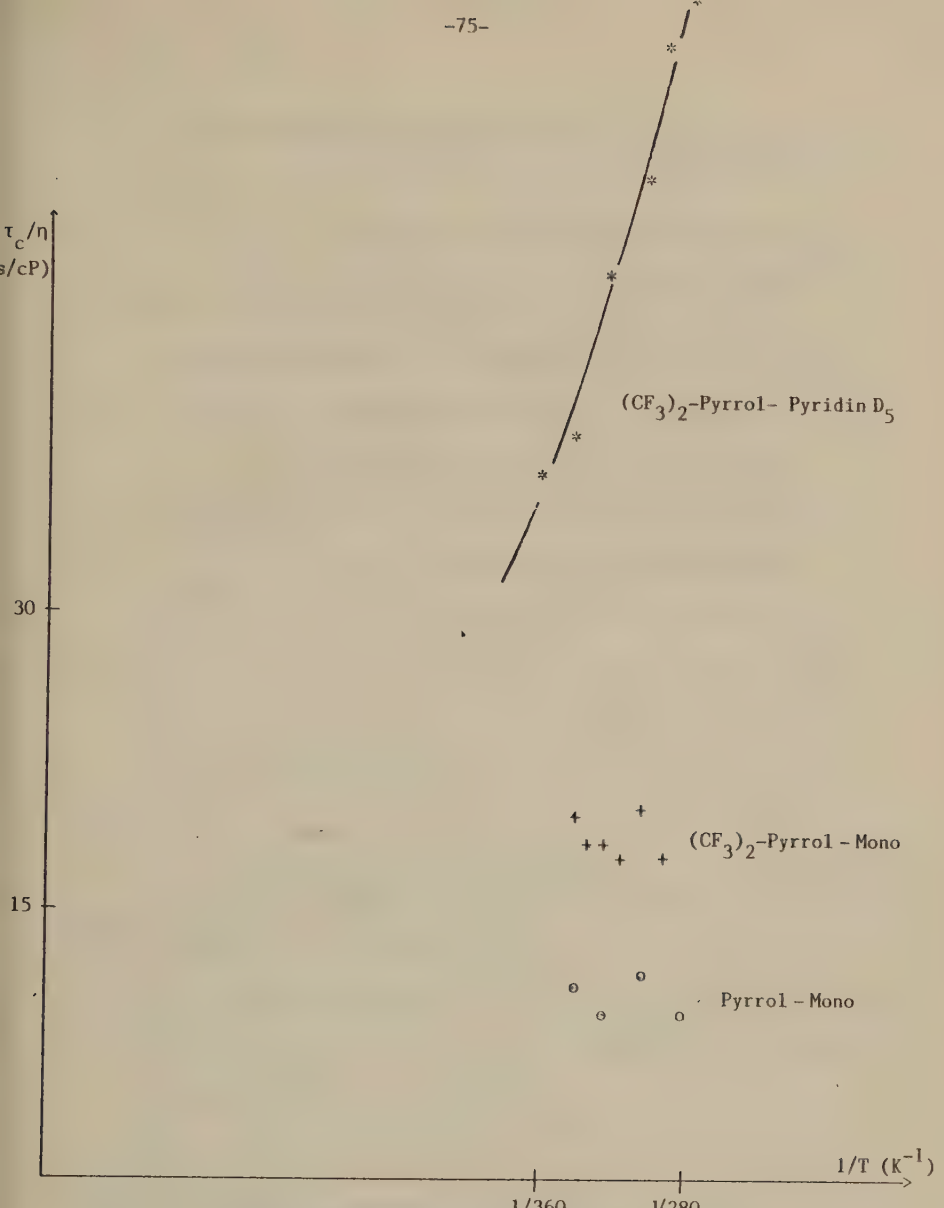

Abb.20.: Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit, ohne gleichzeitige Abhängigkeit von der Viskosität.

II.4.7. Anisotropie der rotatorischen Selbstdiffusion

Bisher wurden nur Relaxationszeiten und damit auch Korrelationszeiten des Aminprotons am Pyrrol berücksichtigt.
Wie Teil II.4.1. (Abb. 14) zeigt, erfaßt diese Korrelationszeit jedoch nur Bewegungen senkrecht zur Molekülsymmetrieachse.
Diese Bewegungen senkrecht zur Hauptachse a werden durch die Korrelationszeiten τ_c und τ_b charakterisiert.
Die Trägheitsmomente für die drei Hauptachsen des Pyrrol-Monomeren betragen:

I_a = 55.366 amu Å²
I_b = 56.162 " (nach Lit. 23)
I_c = 111.545 "

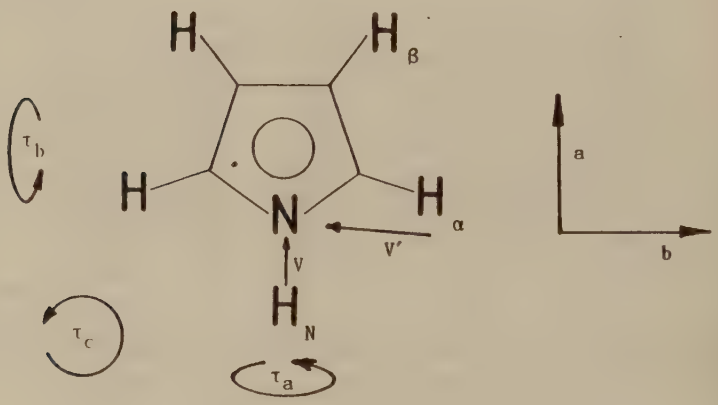

Abbildung 21.: Hauptachsen und zugehörige, winkelabhängige Korrelationszeiten für das Pyrrol-Monomere. V und V' stellen die Gesamtkopplungsvektoren bzw. Tensoren für ^1H_N und $^1H_\alpha$ - Resonanz dar.

Die Bewegung der Hauptachse a selbst kann nur durch einen Sondenvektor V', der senkrecht zur Hauptachse steht, beobachtet werden. Die Relaxation des α-Protons übernimmt diese Aufgabe. Die entfernungsgewichtete Richtung aller Kopplungen wird in Abbildung 21. durch V' dargestellt und steht etwa senkrecht zu a.
Der genaue Wert beträgt 4.36 ° Abweichung von der Senkrechten.
Folglich wird durch diese Relaxationszeit die Rotation um a und c beschrieben. Der Sondenvektor von H_β liegt zwischen V und V'.
Bedingt durch die planare Geometrie des Moleküls kann auch aufgeteilt werden:

a) Rotation um die Achse senkrecht zur Molekülebene (≙ Rotation um c)

b) Rotation um Achsen in der Molekülebene (≙ Rotation um a und b)

1) Im Falle des monomeren Pyrrols:

τ_{H_N} : Anteil von a) + Anteil von b)
τ_{H_α} : Anteil von a) + Anteil von b)
τ_{H_β} : Anteil von a) + Anteil von b)

(gilt unter Vernachlässigung von Kreuztermen.)

Das Molekül besitzt ähnliche Trägheitsmomente I_a, I_b, folglich sind für diese Achsen auch ähnliche Korrelationszeiten zu erwarten. Die Rotation um c wird von allen drei Korrelationszeiten erfaßt.
Man erwartet also:

$$\tau_{N_H} \approx \tau_{H_\alpha} \approx \tau_{H_\beta}$$

2) Im Falle des Pyrrol-Pyridin-Assoziats:

τ_{H_β} : liegt zwischen den beiden anderen Korrelationszeiten.
τ_{H_N} : wird größer, da Rotation um b und c erschwert wird.
τ_{H_α} : bleibt gleich, da Rotation um a nicht gehindert, sondern eher begünstigt ist.

Betrachtete Sonde	$\tau^{300}_{H_N}$	$\tau^{300}_{H_\alpha}$	$\tau^{300}_{H_\beta}$
Monomeres Pyrrol	10.9 ps	11.9 ps	10.3 ps
Pyrrol - Pyridin - Ass.	17.2 ps	10.3 ps	14.3 ps

Tabelle Nr.13.: Korrelationszeiten von verschiedenen Vektoren im Pyrrol - Monomeren und Pyrrol - Pyridin - Assoziat.

Um den exakten Anisotropiegrad zu ermitteln,müssen die Diffusionsraten bzw. Diffusionskonstanten bekannt sein.
Der Übergang von Korrelationszeiten zu Diffusionskonstanten hängt von Modellvorstellungen ab. Zudem muß man zwischen dipolarer Relaxation und Quadrupolrelaxation unterscheiden.
Die am häufigsten publizierte Methode, Diffusionsanisotropien zu erfassen, basiert auf Quadrupolrelaxationsmessungen (Q-NMR).
Voraussetzung ist nach (73), daß das untersuchte Molekül einen symmetrischen Kreisel darstellt, also zumindest eine C_3- Achse besitzt.
Es werden die Spin - Gitter - Relaxationszeiten für zwei verschiedene Quadrupolkerne bestimmt. Dadurch wird Gleichung (47) lösbar.

$$T_1^{-1} = \frac{3}{40}\ \frac{2I+3}{I^2(2I-1)}\ \left(\frac{e^2qQ}{\hbar}\right)^2 \times \left\{\frac{\frac{1}{4}(3\cos^2\theta-1)^2}{6D_s} + \frac{3\sin^2\theta\cos^2\theta}{5D_s+D_p} + \frac{\frac{3}{4}\sin^4\theta}{2D_s+4D_p}\right\} \quad (47$$

D_s und D_p sind die Hauptrotationsdiffusionskonstanten, die die Rotation parallel und senkrecht zur Richtung der Hauptachse des Moleküls beschreiben. θ beschreibt den Winkel zwischen der Symmetrieachse des Moleküls und der Richtung des Feldgradiententensors.
I ist der Kernspin und $(e^2qQ/\hbar)$ die Quadrupolkopplungskonstante.
Die so erhaltenen Diffusionskonstanten sind abhängig von Lösungsmitteln und Meßtemperaturen, also keine reine Molekülparameter.

Die Erfassung der Anisotropie mit Hilfe von ^{1}H - Relaxationsmessungen ist prinzipiell möglich und wurde an speziellen Systemen angewandt (74)(75).

Problematisch ist bei einem Mehrspinsystem das Auftreten von sogenannten Cross - Korrelations - Termen. Die effektive Korrelationszeit ist also nicht die bloße Summe der isolierten Kern - Wechselwirkungen, sondern beinhaltet zusätzlich gemischte Glieder.

Die Lösung des Gleichungssystems, das in den Arbeiten von Vold und Canet (74) die drei Hauptdiffusionskonstanten, einen Assymmetrieparameter $\Delta_{\mp}$ und gemittelte Kopplungskonstanten enthält, erfolgt über Anpassung dieser Parameter an ein vorgegebenes Pulsfolgeprogramm.

Undeuteriertes Pyrrol stellt ein AA'BB'X - System dar. Die quantitative Berechnung der Anisotropie und der Hauptdiffusionskonstanten ist für ein solches Modell nicht bekannt.

Eine detailierte Behandlung würde Gleichung (29) verändern.

Deshalb soll hier nochmals daraufhin gewiesen werden, daß die Berechnung der Korrelationszeiten, wie sie in Teil II.4.3. geschieht, nur für die Annahme eines isotropen Modells gültig ist.

Auch die ^{14}N - Quadrupolresonanz, wie sie Ratajczak (21) an Pyrrol und Pyrrol - Lösungen anwandte erlaubt keine exakte Aussage über Anisotropieeffekte.

Der Vergleich der verschiedenen Korrelationszeiten, die jedoch alle jeweils mittels einer isotropen Modellvorstellungen entstanden sind, kann deshalb nur rein qualitativer Art sein.

II.5.1. Vergleich der Substituenteneffekte mittels IR- und NMR-Daten.

a) Bestimmungsprinzip bei IR - Messungen:

1) Über den Vergleich der relativen Intensitäten ist K erhältlich (13).

2) Badger - Bauer - Regel; empirischer Zusammenhang zwischen Enthalpiewerten die durch andere Verfahren erhalten wurden, und der Frequenzverschiebung des Assoziats. Für Pyrrol als Säure gilt nach (79):

$$-\Delta H = 0.0123\,\Delta\nu + 1.8$$

3) Zwei - Parameter - Anpassung nach Drago - Wayland (78) Zuordnung eines elektrostatischen und eines kovalenten Anteils zur H - Brückenbindung.

	$\Delta H_1(\frac{kcal}{Mol})$	-1-	-2-	ΔH_2	ΔH_3	$K(\frac{1}{Mol})$	T(K)
Pyrrol - Selbstassoziat :	3.36					0.32	(300)
Pyrrol - Pyridin - Ass. :	4.06	20.8%		3.2	5.0	4.83	(300)
$(CF_3)_2$- Pyrrol - Selbst.:	3.71		10.4%			4.23	(300)
$(CF_3)_2$- Pyrrol- Pyridin:	4.56	22.9%	12.3%			52.73	(300)
Pyrrol - $(CH_3)_2$ SO :					4.2	11.30	(298)
Pyrrol - 2,6-CH_3-C_5H_5N :				3.4		3.70	(291)
Pyrrol - 2-CH_3-C_5H_5N :				3.8		3.00	(293)
Pyrrol - 4-Cyanpyridin :				4.2			
Pyrrol - 3-Methylpyrid. :				5.2			
Pyrrol - Aceton :				3.2			
$(CF_3)_2$- Pyrrol- Aceton :			25.0%	4.0	nach (14,76,77,78)		

Tabelle Nr. 14.: Enthalpien und Gleichgewichtskonstanten von verschiedenen Pyrrol - Systemen.

ΔH_1 = eigene NMR - Messungen

ΔH_2 = IR- Messungen von (42)

ΔH_3 = CAL- Messungen von (41)

-1- = Prozentuale Steigerung beim Übergang vom Selbst- zum Heteroassoziat.

-2- = Steigerung beim Übergang zum (CF_3) - Homologen.

Substitution am Pyrrol:

Zusammenfassend kann bei $(CF_3)_2$ - Substitution von Pyrrol auf eine Gleichgewichtskonstante geschlossen werden, die um eine Zehnerpotenz höher liegt, als es beim unsubstituierten Pyrrol der Fall ist. Die Wahl der Base spielt eine untergeordnete Rolle.
Die Brückenbindungsenthalpie erhöht sich hierbei um etwas mehr als 10%.
In Pyrrol/Aceton herrschen etwas andere Verhältnisse.

Austausch der Base

Hier liegen, bedingt durch verschiedene Veröffentlichungen von anderen Autoren,mehr Ergebnisse vor, jedoch ist eine Tendenz für die Größenordnungen der Gleichgewichtskonstanten nicht erkennbar.
Durch starke Streuung der veröffentlichten Werte können diese untereinander schlecht verglichen werden. Relativ gesichert ist jedoch die Annahme einer Vergrößerung der Enthalpie um 20% beim Austausch von Pyrrol als Base durch Pyridin.

II.5.2. Vergleich der Substituenteneffekte bei Korrelationszeiten.

Im Gegensatz zu thermodynamischen Untersuchungen sind für Pyrrol nur wenige Korrelationszeitberechnungen von anderen Autoren bekannt. Für die verschiedenen möglichen Assoziate gibt es keine vergleichbaren Messungen. Leider war es nicht möglich, Korrelationszeiten des Pyrrol - Selbstassoziats zu bestimmen.
Das für die Ermittlung notwendige Vorgehen soll hier nur schematisch dargestellt werden:

a) Herstellung einer Verdünnungsreihe von Pyrrol in C_6D_{12}. Pyrrol wird stufenweise durch perdeuteriertes Pyrrol ersetzt.
b) Relaxationszeitmessung der Pyrrol - Protonen.
c) Extrapolation auf rein intramolekulare Assoziatrelaxationsrate.
d) Berechnung der Korrelationszeit mit Gl.(29).

e) Nach Subtraktion des Monomerenanteils, der bekannt sein muß,erhält man die Korrelationszeit des reinen Pyrrol - Selbstassoziats.

Eine weitere Bestimmungsmöglichkeit wäre die Abseparation des intermolekularen Relaxationsmechanismus vom intramolekularen Teil. Der Vorteil hierbei wäre ein möglicher Verzicht auf den Einsatz von perdeuteriertem Pyrrol, das sehr schwer zugänglich ist.
In Tabelle Nr.15 ist eine Zunahme der Rotationskorrelationszeit bei größer werdenden Molekülen bzw. Assoziaten zu beobachten. Höhere Aktivierungsenergien werden bei Messungen in konzentrierten Lösungen beobachtet, da mit Sicherheit Assoziate höherer Ordnung vorhanden sind. Dies gilt hier für alle Quadrupolresonanzmessungen. Zudem sind die E_a - Werte unsicher, da nur bei 300 K sehr genau gemessen wurde. Die Extrapolation auf $T \to \infty$ ist noch unsicherer.
Innerhalb meiner eigenen Messreihen war bei Substitution der ß-Protonen des Pyrrols durch (CF_3) - Gruppen eine Erhöhung der Korrelationszeiten etwa um den Faktor 3 und eine Erhöhung der Aktivierungsenergien um den Faktor 2.5 zu beobachten.
Die Bestimmung der Aktivierungsenergien geschah über einen Arrhenius-Ansatz. Nach (21),(5) gilt:

$$\tau_c = \tau_o \, e^{E_a/RT} \qquad (48)$$

Mit der Annahme, daß die Rotation ein thermisch aktivierter Prozeß ist und der Asymmetrieparameter der Rotationsdiffusion gleich Null ist, kann aus Gleichung (48) die Umorientierungs - Aktivierungsenergie E_a und ein Frequenzfaktor τ_0 bestimmt werden. Hierfür wird $\ln \tau_c$ gegen $1/T$ aufgetragen. Die Geradensteigung multipliziert mit R liefert die Aktivierungsenergie und der Achsenabschnitt ergibt $\ln \tau_0$.

Molekül / Assoziat	Messart	τ_c (ps)	T(K)	E_a (KJ/Mol)	$\tau_0(10^{-13}s)$	Quelle
Pyrrol /H_N	NMR*	10.9	300	5.40	12.60	eigene
Pyrrol /H_α	NMR*	11.9	300	14.29	0.36	Mess.
Pyrrol /H_β	NMR*	10.3	300	16.77	0.12	"
Pyrrol - Pyridin/H_N	NMR*	17.2	300	6.49	12.66	"
Pyrrol - Pyridin/H_α	NMR*	10.3	300	17.83	0.11	"
Pyrrol - Pyridin/H_β	NMR*	14.3	300	18.62	0.10	"
Pyrrol	NMR'	8.3	295	13.06	0.40	(21)
Pyrrol	NMR'	8.1	297	13.40	----	(80)
Pyrrol (N-D)	NMR'	5.4	295	-----	----	(81)
Pyrrol (C-D)	NMR'	4.6	295	-----	----	(81)
Pyrrol-Pyridin 16%	NMR'	---	295	10.72	0.59	(21)
Pyrrol-2-Fluorpyrid.	NMR'	---	295	10.47	0.73	(21)
Pyrrol-1.4 Dioxan	NMR'	---	295	10.50	0.63	(21)
Pyrrol-3.5 Dimethyl-pyridin 53%	NMR'	---		15.60	0.14	(21)
Pyrrol-Campher(N-D)	NMR'	12.0	295	-----	----	(81)
Pyrrol-Campher(C-D)	NMR'	8.2	295	-----	----	(81)
$(CF_3)_2$ - Pyrrol	NMR*	31.1	300	13.42	1.31	eigene
$(CF_3)_2$ - Pyrrol - Pyridin - Ass.	NMR*	58.7	300	15.73	1.09	Mess.
Pyridin	NMR'	7.7	297	-----	----	(59)
Pyridin	Diel.	7.1	293	-----	----	(82)
Pyridin	NMR'	5.0	297	-----	----	(54)
t - Butanol	NMR'	23.7	297	-----	----	(54)
DMSO	NMR'	9.9	297	-----	----	(54)

Tabelle Nr.15.: Vergleich von Korrelationszeiten und anderer, daraus abgeleiteten Werte für verschiedene Moleküle.

τ_c = Rotationskorrelationszeit
NMR*= Messungen von ^1H - Relaxation
NMR'= Quadrupolresonanzexperimente (^2H oder ^{14}N)
E_a = Umorientierungs - Aktivierungsenergie
τ_0 = Frequenzfaktor der Arrhenius - Gleichung
(C-D) = betrachtete Rotation um diese Bindung
(N-D) = betrachtete Rotation um diese Bindung

Bei NMR': Messung in höher konzentrierten Lösungen ergibt höhere E_a.

Eine Möglichkeit, die verschiedenen Korrelationszeiten, bezüglich der verschiedenen Rotationsachsen und Moleküle zu vergleichen, ist die Betrachtung der Rotationsenergien.

Für sphärische Symmetrie gilt nach Lit.(57):

$$\frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} k T \qquad (49)$$

Für das Pyrrol existieren drei verschiedene Hauptträgheitsmomente (siehe II.4.7.). Die Trägheitsmomente I_a und I_b sind ähnlich groß. Damit kann in erster Näherung das Modell eines symmetrischen Kreisels angewendet werden. Die Bewegung spaltet sich in eine Nutation und eine Rotation um die Molekülachse auf. Die Rotationsfrequenz ist:

$$\nu_{Rot} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{I_c} - \frac{1}{I_a} \right) P_z \qquad (50)$$

und die Nutationsfrequenz $\nu_{Nut} = \frac{|P|}{2\pi I_a}$ $\qquad I_a = I_b = \frac{1}{2} I_c \qquad (51)$

P_z ist die Projektion der Gesamtdrehimpulses $|P|$ auf die z - Achse. Im Falle des Pyrrols wäre die z - Achse diejenige, senkrecht zur Molekülebene. Um mit Hilfe der Korrelationszeiten die Verhältnisse der Trägheitsmomente zu beschreiben, fehlt eine Korrelationszeit, die die Bewegung der z - Achse um die anderen Achsen beschreibt. Bei einem ebenen Molekül kann eine solche nicht gemessen werden, da kein Kopplungstensor senkrecht zur Molekülebene auftritt.

Um trotzdem, wenigstens qualitativ die Energien abschätzen und vergleichen zu können, berechnet man die kinetische Gesamtenergie des Moleküls nach Lit. (82):

$$\frac{1}{2} k T = E = \frac{1}{2} (I_a \omega_a^2 + I_b \omega_b^2 + I_c \omega_c^2) \qquad (52)$$

Die Verteilung der Rotations und Nutationsfrequenzen zueinander kann nicht berechnet werden. Für das Pyrrol Monomere kann man in grober Vereinfachung annehmen, daß τ_α hauptsächlich die Rotation um a wiedergibt und τ_{H_N} die Rotation um b. Die Rotation um c ist sicher langsamer. Bei einer Annahme von τ_c = 12 ps erhält man für die Rotationsenergie $E_{Rot} = 1.1 \cdot 10^{-21}$ J/Molekül.
Die kinetische Gastheorie liefert für E = 1/2 kT einen Wert von 2.07 10^{-21} J. Die Größenordnung der berechneten Energie ist also sicher richtig. Die Übernahme dieses einfachen Modells auf Assoziate, bei denen sehr verschiedene Trägheitsmomente auftreten, und die Zuordnung der gemessenen Korrelationszeiten zu den Hauptachsen noch unsicherer wird, ist nicht möglich.
Das Pyrrol - Pyridin - Assoziat besitzt ein Trägheitsmoment I_b und I_c von ca 1000 amu Å^2. Kombiniert mit der Korrelationszeit würde dies zu viel zu hohen Energien führen.
Schlußfolgerung ist: a) Lebensdauer der Assoziate zu kurz.
und/oder b) Fehler in der Wahl des Modells (Übernahme der Summe aller Kopplungsrichtungen als betrachteten Vektor).

In obigen Betrachtungen wird eine kontinuierliche Rotation des Moleküls angenommen. Eine andere Möglichkeit wäre die Annahme von Microsprüngen (59). Dies würde zu einem veränderten Faktor in der Beziehung zwischen Diffusionskonstante und Korrelationszeit führen. Die Gleichung (33) würde sich deshalb ändern.

III. Experimenteller Teil

III.1. NMR - Messungen allgemein

Für alle Messungen wurde ein Bruker SXP - Kernspinresonanzimpulsspektrometer verwendet. Die ^1H - Resonanzfrequenz lag bei 89.994 MHz.
Das Magnetfeld wurde mittels eines internen Deuterium - Lock's stabilisiert.
Bei den verwendeten Lösungsmitteln Pyridin D_5 und C_6D_{12} erscheinen die ^2H - Resonanzstellen etwas gegeneinander verschoben. Dies wurde durch eine Korrektur der Impulsfrequenz und der Entkopplungsfrequenz (siehe III.2.) ausgeglichen.
Das Probenvolumen aller vermessenen Proben lag zwischen o.2 und o.5 ml.
Das HR - NMR (High Resolution NMR) - Verfahren mit schwachem, aber sehr homogenen Puls und engen 5mm - Meßröhrchen, hat den Vorteil, daß die Apparatebreite der Signale (o.5 bis 1 Hz) geringer ist, als die tatsächliche Linienbreite der Banden (1 bis 10 Hz).
Dadurch machen sich allerdings geringe Spindichten (Pyrrolkonzentrationen) nachteilig bemerkbar, da sie nur sehr schwache Signale induzieren.
Dies bedingte hohe Scanzahlen und somit lange Meßzeiten.
Wenn lange Meßzeiten notwendig sind, wird zwangsweisen die Standardabweichung der Magnetfeldhomogenität, bedingt durch zeitliche Schwankungen und einem Davonlaufen des H_o - Feldes, größer. Deshalb sind Meßfehler bei hohen Pyrrolkonzentrationen geringer, als bei niedrigeren.

Signalverarbeitung:

Dazu diente ein BNC - 12 Computer von Nicolet - Instruments Co. mit einer maximalen Speicherkapazität von 8 k Speicherplätzen.
Je nach Meßanordnung und Experiment wurde dieser Wert reduziert, um ein schnelleres Abtasten des FID's und somit ein geringeres Rauschen zu erhalten. Auf dem Bildschirm konnte die Lage eins Punktes

hinsichtlich Frequenz und Intensität durch einen Courser festgelegt und ausgedruckt werden. Die Integration von Linien war möglich, wurde aber, bedingt durch starke Grundlinienschwankungen und überlagerten Rauschen, nicht angewendet.

Thermostatisierung:

Ein Bruker-B-ST 100/700 regelte die Temperatur eines Gasstroms, der die Probe umspülte, auf ein Grad genau. Für tiefe Temperaturen (unter 300 K) mußte Druckluft verwendet werden, die durch Eis oder flüssigen Stickstoff vorgekühlt worden war.

III.2. ^{14}N - Entkopplung

Hauptaufgabe dieser Arbeit war es, die H - Brücke zwischen Pyrrol und einem Assoziatpartner zu vermessen. Dazu ist es nötig, vom Brückenproton NMR - Spektren erhalten zu können.

Ein Routinespektrum von Pyrrol in Pyridin wird in Abbildung 21. abgebildet. Die α und β - Protonen sind leicht als Multipletts (Quartetts) in der rechten Spektrumshälfte zu erkennen.

Das Signal des Stickstoffprotons findet man jedoch nicht auf Anhieb. Es liegt ca 200 Hz tieffeldverschoben auf der linken Seite. Bei einer Halbwertsbreite von mehr als 100 Hz wird die Fläche unter der Kurve durch eine Signalhöhe von ca 1mm erhalten.

Grund für dieses breite Signal, das einer extrem kurzen Relaxationszeit des Stickstoffprotons entspricht, ist die Kopplung zum Quadrupolkern des Stickstoff-14-Isotops. (Lit. 3, 19, 31, 32, 83, 16, 17, 16, 84, 18, 52, 9).

Der Quadrupolkern des Stickstoffs selbst hat eine Relaxationszeit von wenigen Millisekunden.

Um eindeutige Aussagen über ein unbeeinflußtes Stickstoffproton möglich zu machen, ist es nötig, den ^{14}N - Kern zu entkoppeln.

Eine andere Möglichkeit wäre es auch, ^{14}N - Resonanz zu betreiben und Linienformen bzw. Linienbreiten des ^{14}N - Signals zu messen (85)(21). So hat Ratajczak (34) mit Hilfe der Quadrupolresonanz Rotationsanregunsenergien und Korrelationszeiten berechnet.

Mit Hilfe der $^{1}H - (^{14}N)$ - Doppelresonanz wird dies umgangen und es kann das N-ständige Proton selektiv, ohne Beeinflußung des Stickstoffs vermessen werden.

Dazu wird zusätzlich zum 90 MHz - Impuls die Resonanzfrequenz des ^{14}N - Stickstoffs eingestrahlt. Sie liegt, bei unverändertem H_o - Feld von ca 23 000 Gauss, bei 6.001500 MHz.

Durch vorausgegangene $^{N}14$ - Resonanz an einer wässrigen Ammoniumchloridlösung wurde diese Frequenz bestimmt.

Problematisch für die Durchführung der Entkopplung war die dazu nötige hohe Leistung. Die kurze Quadrupolrelaxationszeit von 2 bis 10 ms (nach 21) erfordert eine hohe Leistung des Entkoppel - RF - Strahls, da dessen Inversionszeit kleiner sein muß, als die Relaxationszeit der zu entkoppelnden Probe:

$$\gamma H_2 > 1/hT$$

Die hohe Entkoppelmagnetfeldstärke H_2 kann durch einen starken RF - Verstärker oder durch geeignete Entkoppelspulen erzielt werden.

Zusätzlich ist eine Abfilterung aller störenden Rand und Oberfrequenzen notwendig. Dies wurde durch Entkoppelversuche mit verschiedenen Filterspulen und Kondensatoren erreicht.

Insgesamt dauerte es fast ein Jahr bis befriedigende ^{14}N - entkoppelte Spektren erhalten wurden.

In Abbildung 22. und 23 werden verschiedene ^{14}N - entkoppelte HR - NMR - Spektren gezeigt.

Die Linie des Stickstoffprotons erscheint jetzt scharf und durch die Ringprotonen in ein Multiplett aufgespalten. Die Güte dieser Aufspaltung hängt vom Lösungsmittel und von der Probentemperatur ab, da die Dynamik in der Flüssigkeit die Kopplungseffekte herausmitteln kann.

Für die Einstrahlung des Entkoppel - RF - Signals wurde eine auf 1 Hz exakt einstellbare Frequenzdekade vom Typ Bruker B FS 100 verwendet und zur Verstärkung dieses mV - Signals ein RF - Amplifier vom Typ: ENI 2100 L RF PA.

Im entkoppelten Spektrum selbst zeigen die α und β - Multipletts eine stärkere Aufspaltung, als im nicht entkoppelten. Grund dafür ist einerseits die Beeinflußung auch der Ringprotonen durch den Quadrupolkern des Stickstoffs und andererseits die jetzt stärker zur Geltung kommende Kopplung zum Stickstoffproton.

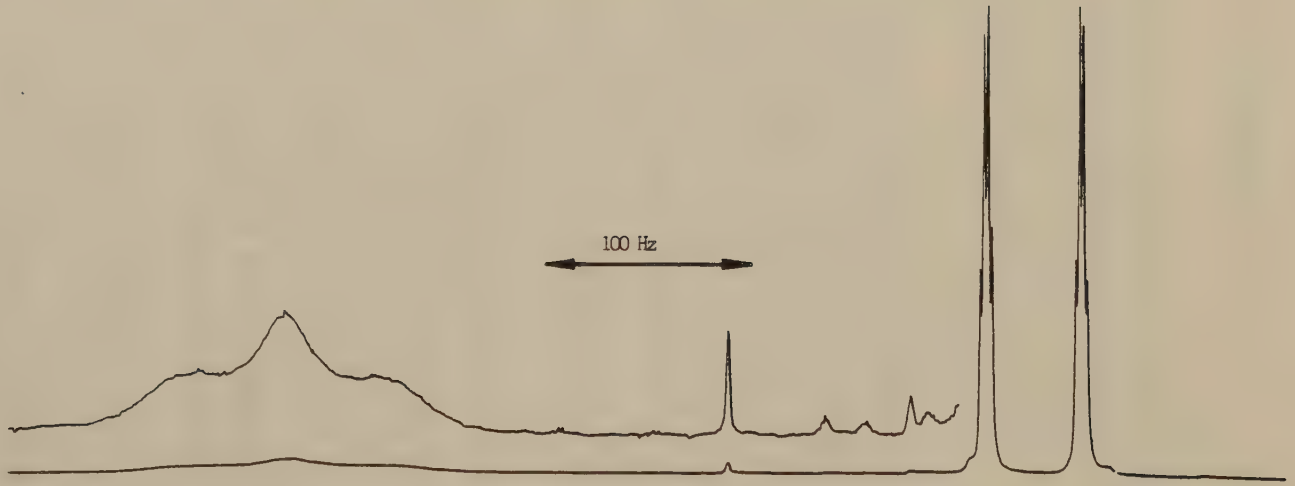

Abb. 21.: Protonenresonanzspektrum von einem Pyrrol/Pyridin Gemisch im Verhältnis 1:2
Der obere Teil zeigt die Struktur des H_N-Tripletts bei 10-facher Verstärkung.
Aufspaltung des Stickstoffprotonentripletts beträgt ca zwei mal 47 Hz.
Probentemperatur T = 285 K

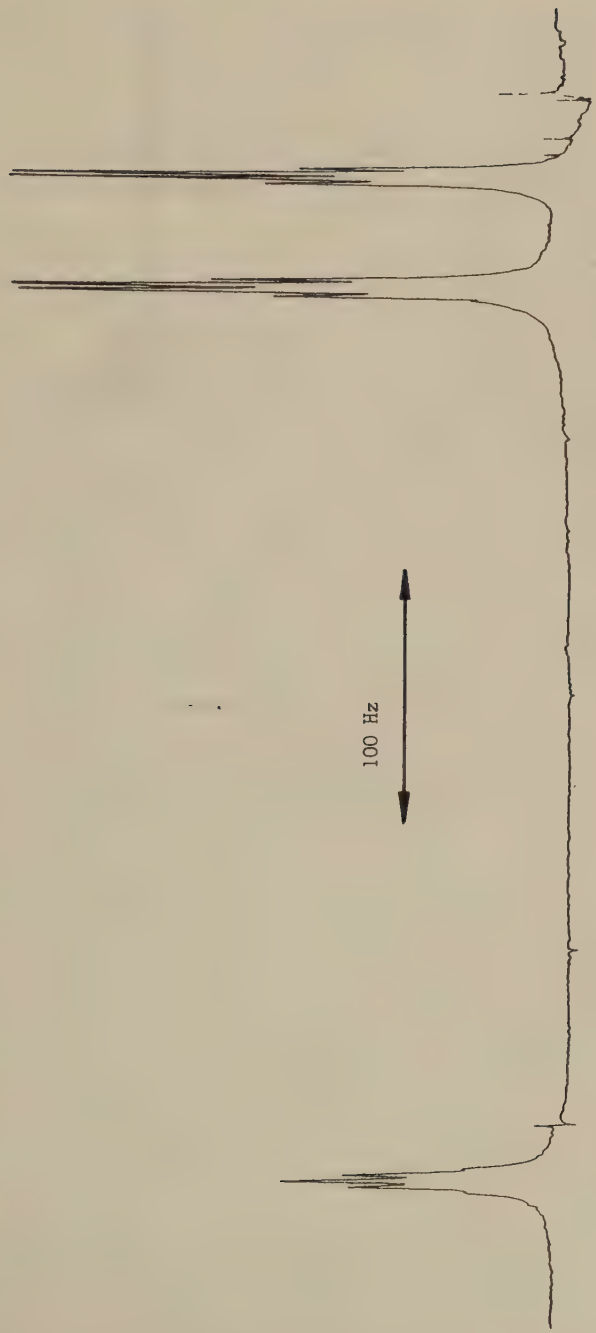

Abbildung Nr. 22: ^{14}N entkoppeltes Protonenresonanzspektrum von Pyrrol/Pyridin D_5 im Verhältnis von 1:2. Entkopplerfrequenz ν_N = 6.501700 MHz.
Anzahl der aufgenommenen Scans = 1.
Probentemperatur = 285 K.

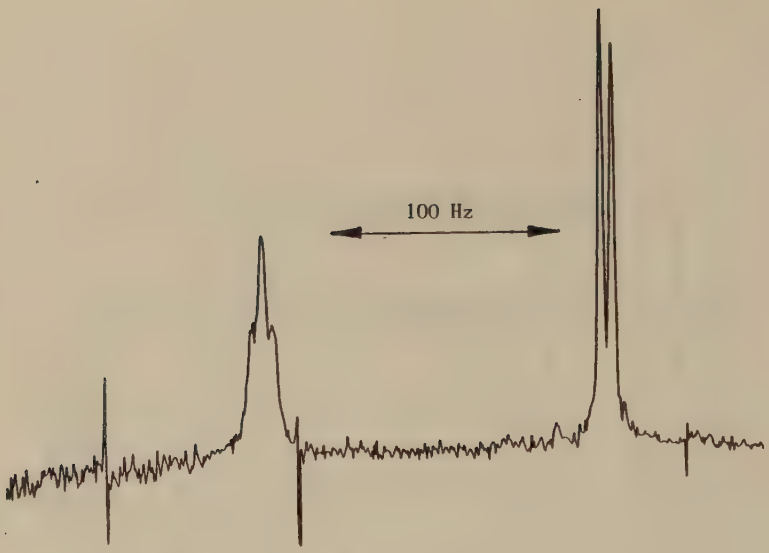

Abbildung 23.: $^{1}H-\{^{14}N\}$ - HR - NMR - Spektrum von einem

$(CF_3)_2$ - Pyrrol - C_6D_{12} Gemisch im Verhältnis 1:410

Probentemperatur T = 300 K.

Anzahl von Scans NS = 100

Entkoppelfrequenz ν_N = 6.501 655 MHz

III.3. Gesamte Messanordnung und Funktionsweise schematisiert

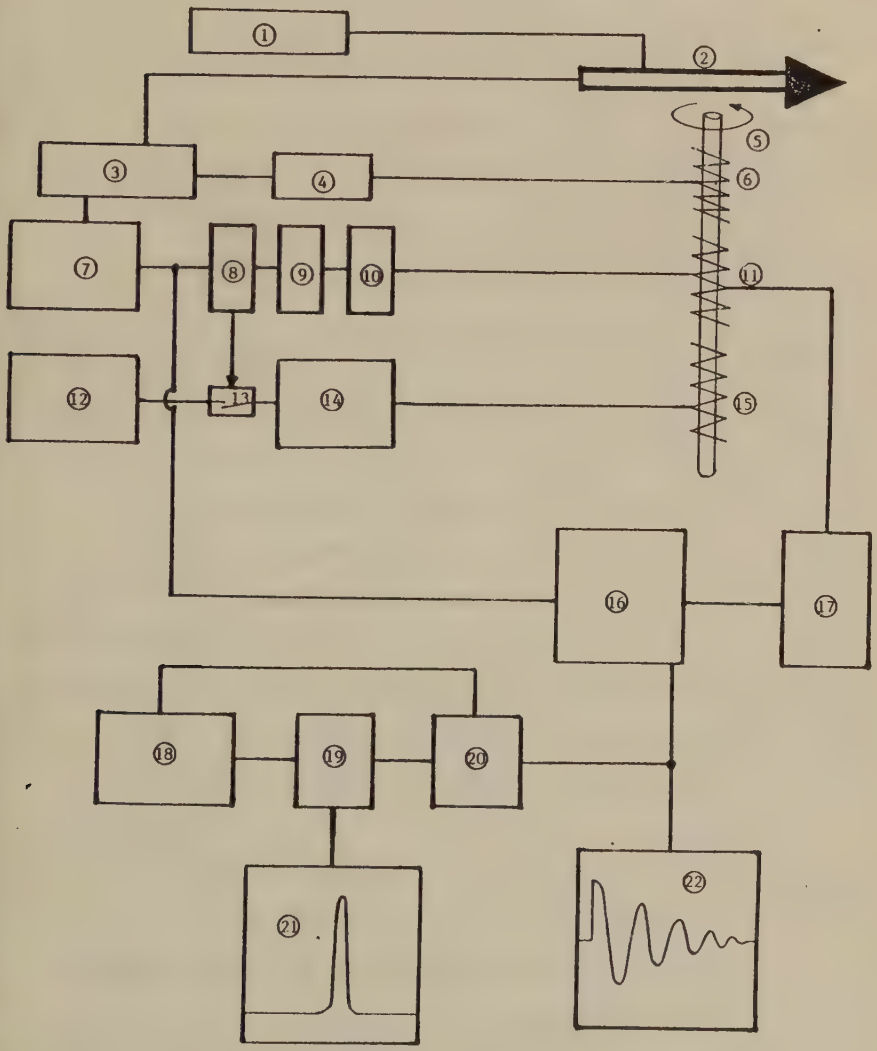

Abbildung 24.: Schematische Darstellung und Eingliederung in den Versuchsaufbau von allen wichtigen Einzelgeräten. Zuordnung der Geräte zu den Nummern im Schema erfolgt auf der nächsten Seite.

Liste aller benötigten und in Abbildung 24 aufgeführten Geräte:

1. Regelung der Magnetfeldhomogenität durch Shim - Spulen.
2. Hauptmagnetfeld H_o (Feldstärke = 2.114 Tesla)
3. Gradientenverstärker zur Regelung und Stabilisierung des Hauptmagnetfelds.
4. Steuerung des internen Locks.(Bruker B - SN - 20)
5. Rotierendes NMR - Probenröhrchen mit einem Durchmesser von 5mm.
6. Sender - und Empfängerspule des Deuteriumlocks.
7. Frequenzdekade (Typ PTS 160 ν = 89.9945 MHz)
8. Impulsgenerator A (steuert den Schaltzeitpunkt des Entkopplersignals.
9. Impulsgenerator B (gibt bei Relaxationszeitmessungen den 180°-Imp.)
10. Impulsgenerator C (gibt bei Relaxationszeitmessungen den 90°- Impuls.
11. Sende- und Empfängerspule des 90 MHz - Signals.
12. Frequenzdekade zur Ansteuerung des Entkoppelverstärkers vom Typ: Bruker B - FS 100 ν = 6.5016 MHz.
13. Schaltrelais zur zeitlichen Steuerung des Entkoppler RF - Strahls.
14. Radiofrequenz - Leistungsverstärker mit einer maximalen Leistung im DIN - Bereich von 100 Watt Typ: ENI 2100 L RF - PA, 10 KHz bis 12 M
15. Entkopplerspule (2 x 10 Windungen, lackierter Cu - Draht Ø = 1.5 mm)
16. Frequenzcomparator (mischt Empfangssignal und Sendesignal)
17. Empfangsverstärker (auf maximale Signalstärke abzugleichen.)
18. Oszilloscope zur Darstellung des digitalisierten oder transformierten Spektrums.
19. Computer zur Fourier - Transformation des abgespeicherten FIDs. (Typ: Nicolet B NC 12)
20. Abspeicherung und Digitalisierung des FIDs durch 1K bis 8 K Plätze.
21. Schreiber für die Aufzeichnung des Spektrums
22. Oszilloscope zur Darstellung und optischen Speicherung des FID.

III.4. Probenbereitung

1. Reinigung des verwendeten Pyrrols:

Pyrrol wurde unter Stickstoffstrom bei hohem Rückfluß mit einer 120 cm Füllkörperkolonne destilliert.

Das Destillat wurde über ausgeheizten Molekularsiebperlen getrocknet. Anschließend wurde es unter Hochvakuum (Öl - Diffusionspumpe 10^{-6} Torr) in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Glasgefäß kondensiert.

Aufbewahrung des nur unter dem eigenen Dampfdruck stehenden Pyrrols im Kühlschrank.

Alle Arbeiten wurden wenn möglich in lichtgeschützten Geräten ausgeführt.

2. Pyridin D_5:

Wurde in einer Reinheit von besser als 99.5% von der Firma Fluka AG bezogen (Artikelnummer 76604). Molmasse = 84.13 g/Mol.

Anschließend wurde direkt aus den Ampullen im Hochvakuum in ein Vorratsgefäß umkondensiert (siehe auch unter 2.).

Bei Pyridin ist in verstärktem Maße ein Arbeiten in lichtgeschützten Gefäßen erforderlich, da die Substanz bei Bestrahlung sich zersetzt bzw. polymerisiert, was an einer Braunfärbung der Lösung zu erkennen ist.

3. Cyclohexan D_{12}:

Wurde in einer Reinheit von besser als 99% von der Firma Merck Darmstadt bezogen (Artikelnummer 3416)

Weiterverarbeitung wie unter 1. und 2.

4. $(CF_3)_2$-Pyrrol (3,4 bis - trifluormethyl - Pyrrol)

War bisher noch nicht hergestellt worden und wurde deshalb von einer französischen Gruppe (Leroy et al.) nach eine retro - Diels - Alder Reaktion dargestellt (Lit. 26).

Für diese Synthese bedanken wir uns ganz besonders bei Jacques Leroy und seinem Institut (24).
Die Substanz kristallisiert in dünnen, durchsichtigen bis hellgrauen Plättchen aus, neigt zur Sublimation und hat einen Schmelpkt. T = 35° C. Da sehr wenig Substanz zur Verfügung stand, wurde auf eine weitere Reinigung, der durch Sublimation vorgereinigten Substanz verzichtet.

5. Herstellung der Proben:
In eine Glasapparatur mit verschiedenen Schliffanschlüssen, die evakuierbar war und ein exakt bekanntes Volumen besaß, wurde durch Öffnen entsprechender Hähne ein definierbarer Gasdruck der abzufüllenden Substanz eingeleitet. Im Bereich des Verhaltens idealer Gase entspricht der Dampfdruck eines Gases seiner molaren Menge.
Auf diese Weise konnte bei niedrigen Drücken (weniger als 10 Torr) eine exakte Mischung von Lösungsmitteln hergestellt werden.
Durch Kühlung des NMR - Probenröhrchens mit flüssigem Stickstoff wurde die Substanz gleichzeitig gereinigt und abgefüllt.
Mehrmaliges Auftauen und Einfrieren mit zwischenzeitlichem Absaugen garantierte möglichst geringe Mengen an gelöstem Sauerstoff.
Auf diese Weise wurde Pyrrol, Pyridin D_5 und Cyclohexan D_{12} abgefüllt.
$(CF_3)_2$-Pyrrol wurde in Mengen von 10 bis 50 mg auf einer Feinwaage unter Stickstoff in ein leeres NMR - Röhrchen eingewogen.
Nach Berechnung der molaren Menge wird, entsprechend dem gewünschten Mischungsverhältnis, nach oben beschriebenen Verfahren das Lösungsmittel zusätzlich in das Probenröhrchen eingegeben.
Anschließend wurde das noch unter Vakuum stehende Röhrchen abgeschmolzen und im Kühlschrank, zusätzlich mit Aluminiumfolie umwickelt, aufbewahrt.

III.5. Allgemeine experimentelle Methoden der T_1 - Bestimmung

1. $180° - t_i - 90°$ Methode (inversion recovery)

Ein 180° - Impuls invertiert die makroskopische Magnetisierung M_∞, die im Gleichgewicht in Magnetfeldrichtung zeigt.

Nach verschieden langen Wartezeiten t_i wird die jeweils erreichte Restmagnetisierung durch einen anschließenden 90° - Impuls gemessen.

Dieser Vorgang wird durch die Gleichung

$$M_z(t_i) = M_\infty(1 - 2e^{-t_i/T_1}) \qquad (53)$$

beschrieben.

Für sehr lange Wartezeiten erhält man die Signalstärke eines reinen 90° - Signals, also maximale positive Intensität.

Für eine Wartezeit von $t_i = 0$ erhält man einen 270° - Impuls, der maximale negative Signalintensität liefert.

Trägt man die Signalintensität gegen die Wartezeit auf, erhält man eine Exponentialfunktion.

Abbildung 25 zeigt verschiedene Bandenintensitäten für verschieden lange Wartezeiten.

Die longitudinale Relaxationsrate $\frac{1}{T_1}$ erhält man, indem man Gleichung (53) ausmultipliziert, logarithmiert und anschließend

$\ln\left(\frac{M_\infty - M_z(t_i)}{2M_\infty}\right)$ gegen $-1/t_i$ aufträgt.

Die Ausgleichsgerade aller Punkte sollte durch (0/0) gehen und liefert die Relaxationszeit durch ihre reziproke Steigung.

Die exakte Pulslänge des 180° Impulses wurde zuerst grob mit Hilfe von H_2O und dann an der Probe selbst bestimmt. Dabei wurde

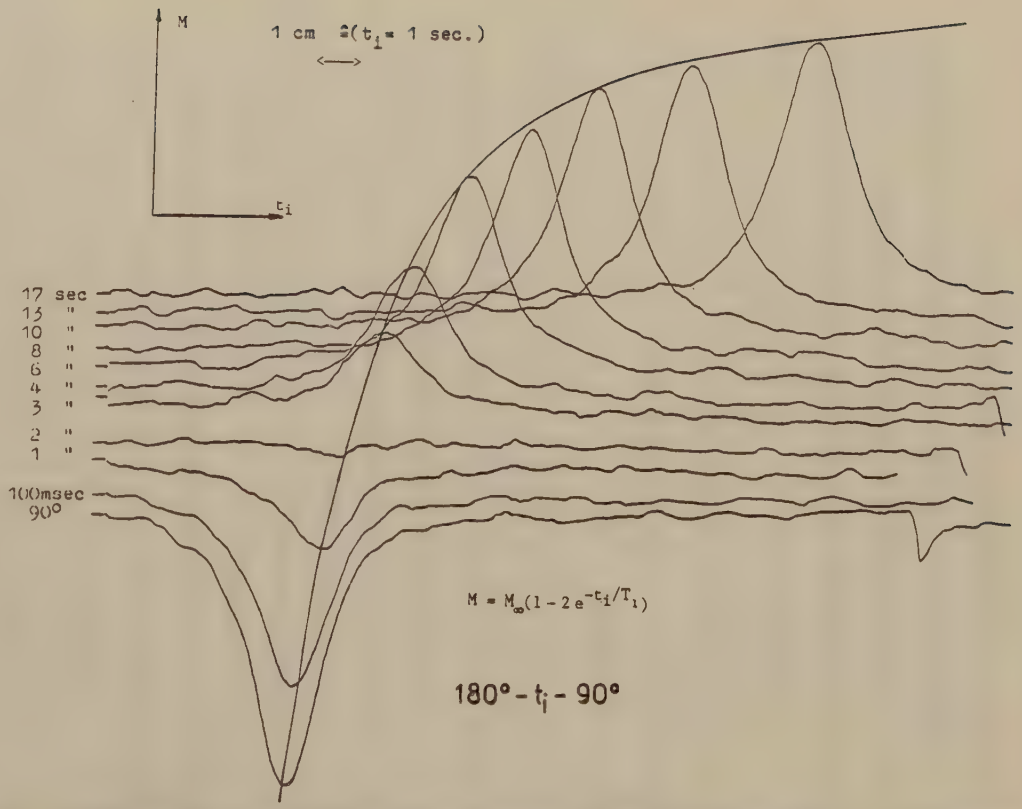

Abbildung 25.: Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 mit Hilfe der 180° - t_i - 90° Methode. Die Grundlinien der einzelnen Banden sind zu besseren Übersicht mit etwas Abstand

auf das erste Signalminimum abgeglichen. Daraus kann dann auch die Dauer eines 90° - Impulses berechnet werden.
Bei Temperaturänderungen ist es nötig, den 180° - Impuls jeweils neu zu vermessen, da durch die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und der Dielektrizitätskonstanten sowie Lösungsmitteleffekten die Stärke des H_1 - Feldes am Kernort sich ändert. Besonders bei den extrem verdünnten Lösungen zur Messung des $(CF_3)_2$-Pyrrol - Heteroassoziats war die 180° - Justierung sehr zeitaufwendig, da ein Signalminimum nur bei hoher Scanzahl vom Rauschen unterscheidbar war.

2. 90° - t_i - 90° Methode

Das gleiche Prinzip wie unter 1.. Vorteil ist eine kürzere Wartezeit zwischen den Impulsen und das alleinige Auftreten von positiven Magnetisierungen. Das kann Fehler ausschließen, die bei schlechtem Signal - Rausch - Verhältnis zu falschem Vorzeichen der Magnetisierung führen (in Methode 1.).

3, $(90°)_n$ t_i - 90° - Folge (progressive saturation PS)

Mehrere 90° - Impulse hintereinander ausgeführt stellen einen Sättigungszustand her. Die Sättigungsmagnetisierung in z - Richtung hängt nur von der Relaxationszeit ab. Durch einen nachfolgenden 90° - Impuls wird wieder die jeweilige Magnetisierung zur Zeit t_i gemessen. Nach (86) gilt:

$$M_z(t_i) = M_\infty \left(1 - e^{-t_i/T_1}\right) \qquad (54)$$

4. 90° - HSP t_i - 90°- Methode (saturation recovery, SR)

Hierbei wird die transversale Magnetisierung in xy - Richtung nach dem 90° - Impuls durch einen Feldgradientenimpuls (HSP = homogenity spoiling) zerstört. Ein anschließender 90° - Impuls gestattet die

Beobachtung, der in der Zeit t_i erfolgten Relaxation.
Für diesen Vorgang gilt ebenfalls Gleichung (54).

III.5.2. Wartezeiten und Zeitaufwand

Die Länge der Impulse,die in der Regel zwischen 5 und 20 µsec. lag, ist für die Dauer des Experiments nicht maßgebend.
Bei der Methode 1. ist das Vorhandensein des Gleichgewichtszustands des Systems notwendig. Dies erfordert eine Wartezeit von mehr als der fünffachen Relaxationszeit (87).
Für Methode 3. ist eine solche Wartezeit nicht nötig, da hier ja gerade eine Zerstörung der Magnetisierung herbeigeführt wird. Deshalb ist auch diese Meßmethode bei weitem die schnellste.
Für die 180°- t_i - 90° Methode erhält man eine Gesamtmeßzeit von

$$T_{ges} = n \left(N_{t_i} \, 5 \, T_1 + \sum_{i=1}^{n} t_i \right) \qquad (55)$$

n = Anzahl der akkumulierten Pulsfolgen
N_{t_i} = Anzahl der verschiedenen Wartezeiten t_i also auch die Anzahl der Punkte der Ausgleichsgeraden nach Gleichung (53).

Für eine typische Relaxationszeit von 20 sec. und einer Scanzahl von n = 100 und zehn verschiedenen Wartezeiten erhält man eine Gesamtmeßzeit für eine Relaxationszeit einer Probe bei einer einzigen Temperatur von mehr als 30 Stunden.
Bei Methode 2. wird diese Zeit etwas kürzer, da die Wartezeit geringfügig kürzer wird und keine sehr langen t_i nötig sind. Aber auch hier liegt die zu erwartende Meßzeit bei mehr als 10 Stunden.
Erst die SR und PS - Methoden bringen einen wesentlichen Zeitgewinn. Die Meßzeit reduziert sich auf ein Zehntel oder noch weniger.
Genau verglichen werden können die Methoden wegen verschiedenen Genauigkeiten nicht. Höhere Genauigkeit erfordert mehr Meßpunkte und somit längere Meßzeiten.

III.6. Vor, Nachteile und gerätebedingte Fehler der 180°-t_i-90° Folge

1. Genauigkeit des Verfahrens:

   Levy und Peat (88) stellen für die 180° - t_i - 90° Methode gegenüber allen anderen Meßmethoden die höchste Genauigkeit fest. Nur aus diesem Grund wurde dieses relativ aufwendige Verfahren ausgewählt.

2. Nachteilig ist die Notwendigkeit der doppelten Impulsjustierung, so daß sich Fehljustierungen besonders stark bemerkbar machen. Deshalb ist eine mehrfache exakte Einstellung notwendig.
   Für die T_1 - Messung gibt es folgende Fehlerquellen mit den dazugehörigen abgeschätzten Fehlern:

3. Fehlerquellen:

   a) Genauigkeit der Dauer des 180° - Impulses : $\pm$ 10%
      Bei Messungen von extremen Verdünnungen kann dieser Fehler noch wesentlich größer werden.

   b) Verfälschung der gemessenen Signalintensität durch Weglaufen des Locks, der während der Einstrahlung des Entkopplerstrahls das Feld nicht stabilisiert: $\pm$ 1%
      Besonders bei langen Relaxationszeiten, wo auch lange Wartezeiten notwendig sind, gewinnt diese Fehlerquelle an Bedeutung.

   c) Langzeithomogenität des H_o - Feldes. Bei Integration einer Linie sollte eine geringfügige Homogenitätsänderung keine Rolle spielen, da die Linie zwar weniger intensiv, aber dafür breiter erscheint. Das Meßverfahren selbst wird also kaum beeinflußt. Jedoch verkürzt die Magnetfeldinhomogenität die Relaxationszeit selbst. Normalerweise wird nur eine Verkürzung von T_2 beobachtet. Da aber im Fall des "extrem narrowing" $T_1 = T_2$ ist, wird auch T_1 beeinflußt.

d) Bestimmung der Linienintensität:

Vergleiche von Intensitätsmessungen und Integration der Linien mit Hilfe eines Polarplanimeters ergaben keine erkennbaren Unterschiede. Die Streuung der Werte lag im Bereich von ca 5%.

e) Temperaturschwankungen:

Sind nach Angaben des Geräteherstellers kurzzeitig in der Größe von 1° C vorhanden. Bei der Addition von Spektren erhält man jedoch einen recht exakten Mittelwert.
Was durch diese Betrachtung nicht erfaßt wird, ist der Temperaturgradient innerhalb der Meßanordnung selbst.
Die Temperatur am Meßfühler, der unterhalb der Probe angebracht ist, muß nicht exakt gleich der Temperatur der Probe selbst sein. Dieser Fehler ist jedoch systematischer Natur und spielt für vergleichende Betrachtungen keine Rolle.
Zudem kann er bei genügend hoher Geschwindigkeit des Gasstroms vernachlässigt werden.

f) Empfindlichkeitsschwankungen der Elektronik:

Ist stark von der Lage des Filters abhängig. Es wurde darauf geachtet, daß die Flanken des Empfängerrauschfilters außerhalb des Empfangssignals lagen.
Die Schwankungen der Verstärkerelektronik werden durch Akkumulation der Spektren ausgeglichen.

Alle, mit Fehlern behafteten Parameter zusammen ergeben einen Gesamtfehler von ca 5 bis 20%, je nach Probenkonzentration. Dies wird auch durch Korrelationskoeffizienten, der zur Bestimmung notwendigen Regressionsgeraden bestätigt.

III.7. Fehler bei den Korrelationszeitmessungen:

Für die Bestimmung der Korrelationszeiten ist nach Gleichung (29) die intramolekulare Relaxationsrate und der sterische Faktor F notwendig.

Beide Parameter sind mit Fehlern behaftet.

Dabei ist der Fehler des sterischen Faktors zu vernachlässigen,da die Genauigkeit der intramolekularen Abstände auf sechs Stellen genau bekannt ist.

Die intramolekulare Relaxationsrate wird durch Extrapolation der Konzentrationsabhängigkeit erhalten. Dafür spielt die Genauigkeit der Probenzubereitung eine große Rolle.

Diese kann nicht direkt kontrolliert werden, sondern muß ebenfalls abgeschätzt werden. Besonders bei kleinen Pyrrolkonzentrationen, die ja für die Extrapolation wichtig sind, ist dieser Fehler größer.

Zusammen mit den Betrachtungen von Teil III.6. können für die Korrelationszeiten der einzelnen Systeme folgende Fehler angenommen werden:

1. Pyrrol - Monomeres : 15%
2. Pyrrol - Pyridin - Heteroassoziat : 15%
3. $(CF_3)_2$- Pyrrol - Monomeres : 20%
4. $(CF_3)_2$- Pyrrol - Pyridin - Hetero.: 15%

Die Abweichung der Extrapolationsgeraden von der Linearität bei hohen Pyrrolkonzentrationen führt zu einer Verbesserung der Genauigkeit von System 3. und eine relative Verschlechterung der anderen Systeme.

Für die Stärke dieser Abweichung ist die Komplexbildungskonstante K_c verantwortlich. (Siehe Teil II.2.3 ff.)

IV Literatur

1.: V. Hoffmann und W. Speckle, noch nicht veröffentlichte Messungen und Berechnungen mit Hilfe der IR - Matrix - Isolations - Spektroskopie an Pyrrol und Pyrrol - Assoziaten, 1980 - 1985.

2.: W. Speckle, Schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Wasserstoffbrückenbindungen im System Pyrrol - Pyridin, Diplomarbeit 1981.

3.: James A. Happe, Double Resonanz Study of Pyrrole and of the Pyrrole - Pyridine Interaction, J. Phys. Chem. 65, 1961.

4.: M.D. Joesten and L.J. Schaad, Hydrogen Bonding, Marcel Dekker Inc., 1974

5.: S.N. Vinigradov and R.H. Linnell, J. of Chemical Physics, 23, 1955.

6.: Emsley, Feeney and Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, Vol.I, 1967.

7.: J.A.Pople, W.G. Schneider and H.J. Bernstein, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Company, 1959.

8.: F.W. Wehrli and T. Wirthlin, Interpretation of Carbon - 13 NMR - Spectra, Heyden, 1976.

9.: C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Springer, 1980.

10.: J. Almlöf and O. Mårtensson, International Journal of Quantum Chemistry, 6, 491, 1972.

11.: W.J. Moore und D.O. Hummel, Physikalische Chemie. de Gruyter 1973.

12.: K.J. Neurohr, Untersuchung zur Stacking Wechselwirkung zwischen aromatischen Aminosäuren und Purinnucleotiden mit Molekülspektroskopischen Methoden, Diplomarbeit 1978.

13.: G. Geiseler und H. Seidel, Die Wasserstoffbrückenbindung, Vieweg,77.

14.: Manfred Müsse, IR - Messungen an Pyrrol - Assoziaten, Dissertation - noch nicht abgeschlossen, 1980 - 85.

15.: H. Suhr, Anwendung der NMR in der Organischen Chemie, Verlag Springer, 1965.

16.: T.Clerc and E.Pretsch, Kernresonanzspektroskopie, Teil I, Akademische Verlagsgesellschaft, 1973.

17.: L.Ernst, 13 - C - NMR - Spektroskopie, Steinkopff Verlag, 1980.

18.: H.Friebolin, NMR - Spektroskopie, Verlag Chemie, 1974.

19.: H.Günther, NMR - Spektroskopie, Thieme Verlag,

20.: L. Sobczyk and H. Engelhardt and K.Bunzl, Dielectric Properties of Hydrogen Bonded Systems, North Holland Publ. Co., 1976.

21.: H.M. Ratajczak et al., Molecular Physics, 34, 1019, 1977.

22.: J.R. Sabin, International Journal of Quantum Chemistry, 2, 31, 1968.

23.: L. Nygaard, J.T. Nielsen, J.Kirchheiner, G.Maltesen, J. Rastrup-Andersen, G.O. Sørensen, Microwave Spectra of Isotropic Pyrrols. J. Mol. Structure 3 491, 1969.

24.: B.Bak and L. Hansen - Nygaard, J. Mol. Spec. 2 361,

25.: Jaques Leroy, Centre d'Etudes et de Recherches de Chimic Organique Appliqueé, 94320 Thiais, France.

26.: Leroy, Cantacuzene, Wakselmann, Synthesis of 3,4.Bis(trifluor-methyl) -1 - H - Pyrrole, Synthesis 1982.

27.: G. Schultz, I. Hargittai and R. Seip, Z. für Naturforschung A 36, 669, 1981.

28.: S.C. Wallwork, X - Ray, Hydrogen Bond Radii, Acta Crystallogr., 15, 758, 1962.

29.: W.C. Hamilton and J.A. Ibers, Hydrogen Bonding ind Solics, W.A. Benjamin, New York, 1968.

30.: L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, 1968.

31.: T.C. Farrar, Pulse and Fourier Transform NMR, Academic Press NY.

32.: D.Shaw, Fourier Transform NMR Spectroscopie, Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.

33.: G. Kortüm, Einführung in die chemische Thermodynamik, 6. Auflage, Vandenhoeck, 1972.

34.: H. Ulrich und W. Jost, Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Steinkopff Verlag, 1957.

35.: R. Foster and C.A. Fyfe, Determination of Equilibrium Constants for 1 : 1 Adducts, Trans. Faraday Soc., 61,1626, 1965.

36.: M.W. Hanna and A.L. Ashbaugh, NMR: 1 : 1 π - Komplexes, J. Phys. Chem.,68, 811, 1964.

37.: M. Nakano, N.I. Nakano and T. Higuchi, NMR: Calculation of K of Phenol Adducts, J. Phys. Chem., 71, 3954, 1967.

38.: W. Jost und J. Troe, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie, 18. Auflage, Verlag Steinkopff, 1973.

39.: G. Wedler, Lehrbuch der PC, Verlag Chemie 1982.

40.: H. Labhart, Einführung in die Physikalische Chemie - Chemische Thermodynamik, Springer Verlag, 1975.

41.: M.S. Nozari and R.S. Drago, Assoziation of Pyrrol with Bases - Thermodynamik Data, J. Amer. Chem. Soc., 92, 1970.

42.: H.J. Wimette and R.H. Linnell, IR: Thermodynamik Data of Pyrrole-Pyridines in CCl_4, J. Phys. Chem., 66, 1962.

43.: H. Lambruso, Dipole Moments of Pyrrole - Base - Adducts, J. Chim. Phys., 61, 1964.

44.: R. M. Badger and S.H. Bauer, J. Chem. Phys., 5, 1937.

45.: E.M. Arnett, et al., Cal: Hydrogen Bond Enthalpies, J. Amer. Chem. Soc., 89, 1967.

46.: R.S. Drago, Cal: Thermodynamic Data, J. Chem. Soc. 91, 1969.

47.: L. van Hove, Phys. Rev., 95, 249, 1954.

48.: W.A. Steele and R. Pecora, J. Chem. Phys., 42, 1983, 1965.

49.: H. Versmold, Berichte der Bunsengesellsch., 85, 1981.

50.: F.J. Bartoli und T.A. Litowitz, J. Chem. Phys., 56, 413, 1972.

51.: H. Versmold, Mol. Phys., 33, 1051, 1977.

52.: A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford, 1961.

53.: W.T. Huntress, J. Chem. Phys., 48, 3524, 1968.

54.: E. v. Goldammer und M.D. Zeidler, Berichte der Bunsengesellschaft, 73, 1, 4 ff, 1969.

55.: J.G. Powles and R. Figgins, Molec. Physics, 10, 155, 1966.

56.: R. Figgins and M. Rhodes, Molecular Physics, 17, 669, 1969.

57.: J.G. Powles, Berichte der Bunsengesellschaft, 67, 329, 1963.

58.: M.D. Zeidler, Nuclear Spin-Lattice Relaxation in a Three Spin Molecule, Berichte der Bunsengesellschaft, 72, 3, 1986.

59.: M.D. Zeidler, Berichte der Bunsengesellschaft, 69, 659, 1965.

60.: E.D. von Meerwall, Selv Diffusion in Polymer Systems, Advances in Polymer Science, 54, 1984.

61.: A. Allerhand and H.S. Gutowsky, Spin Echo NMR Studies of Chemical Exchange, Journal of Chem. Phys., 41, 7, 1964.

62.: I. Bronstein und K. Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik, Verlag Harri Deutsch, 1973.

63.: A. Gierer und K. Wirtz, Z. für Naturforsch., 8a, 532, 1953.

64.: M.D. Zeidler, Berichte der Bunsengesellschaft, 69, 659, 1965.

65.: P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorfy, The Hydrogen Bond III, North - Holland Publishing Company, 1976.

66.: P. Debye, Polar Molecules, Dover, New York, 1929.

67.: A. Einstein, Investigations on the Theory of the Brownian Movement, Dover, New York, 1956.

68.: Gerthsen, Kneser, Physik, Springer Verlag, 1971.

69.: T. Väänänen et al., Journal of Molecular Structure,102, 175, 1983.

70.: H. Labhart, Einführung in die Physikalische Chemie - Teil II, Springer Verlag, 1975.

71.: Handbook of Chemistry and Physics, 62.nd Edition, CRC Press,1981.

72.: E.A. Moelwyn - Hughes, Physikalische Chemie, Thieme Verlag,1970.

73.: T. Bopp, MR - Studies of Anisotropic Molecular Rotation in Liquid Acetonitrile, J. of Chemical Physics, 47, 3621, 1967.

74.: Vold, Vold and Canet, Rotational Diffusion by Nuclear Magnetic Relaxation, J. of Chemical Physics, 66, 1202, 1977.

75.: H.W. Spiess, Rotation of Molecules and Nuclear Spin Relaxation, NMR - Basic Principles and Progress(Springer), 15, 55, 1978.

76.: Vergleich von Kraftkonstanten, die über CNDO - Rechnungen erhältlich sind gestattet den Rückschluß auf Energieverhältnisse.

77.: CNDO/2 - Berechnungen der Wasserstoffbrücke zwischen Aceton und Pyrrol, Christine Votteler, Diplomarbeit, 1977.

78.: R.S. Drago and B.B. Wayland, Empirical Relationship for Predicting Enthalpies, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3571, 1965.

79.: M.S. Nozari and R.S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., 94, 6877, 1972.

80.: Dinesh and Rogers, J. of magn. Resonance, 7, 30, 1972.

81.: R. Voelkel and H. Sillescu, NMR Investigation of Anisotropic Molecular Reorientation in Pyrrol and Pyrrol Solutions, Zeitschrift für PC, 95, 73, 1975.

82.: H.W. Kroto, Molecular Rotation Spectra, J. Wiley and Sons,1975.

83.: E. Fukushima, Experimental Pulse NMR, Roeder Verlag.

84.: R.J. Abraham, P. Loftus, ^{1}H, ^{13}C - NMR, Heyden, 1979.

85.: J.A. Pople, The Effect of Quadrupol Relaxation on Nuclear Magnetic Resonance Multiplets, Molec. Phys., 1, 1958.

86.: Pople, Schneider, Bernstein, High Resolution NMR, Mc Graw - Hill Book Company, 1959.

87.: A. Urban, NMR - spektroskopische Bestimmung der Torsionspotentiale von Mono-, Di- und Trichlormethan, Dissertation, 1982.

88.: G.C. Levy and I.R. Peat, Journal of Magnetic Resonance, 18, 500, 1975.

L E B E N S L A U F

Persönliche Daten

Geburtstag:	20. September 1957
Geburtsort:	Calw,Kreis Calw
Eltern:	Kurt Ade, geb. am 20.Februar 1932, Lehrer Eva Ade geb. Sonder am 13. Oktober 1927, Hausfrau
Familienstand:	ledig

Ausbildung:

1964 bis 1967	Volksschule Münklingen im Kreis Böblingen
1967 bis 1970	Max Born Gymnasium Backnang, Rems Murr Kreis
1970 bis 1976	Gymnasium in der Taus, Backnang Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
1976 bis 1981	Studium an der Eberhard - Karls - Universität Tübingen Chemie / Physik (Staatsexamen)
April 1981	1. Staatsexamen im Hauptfach Chemie
Oktober 1981	1. Staatsexamen im Hauptfach Physik
1979 / 1980	Anfertigung der Zulassungsarbeit im Fach Chemie am Institut für organische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. H. Stegmann mit dem Thema: "Quantitative ESR - Untersuchungen an Dimesithylthallium-Apomorphin - Komplexen."
Oktober 1981 bis Juni 1985	Anfertigung einer Dissertation am Institut für physikalische und theoretische Chemie der Universität Tübingen unter Leitung von Prof. Dr. V. Hoffmann: "Substituenteneffekte auf H - Brücken".
April 1980 bis August 1980	Wissenschaftliche Hilfskraft am physikalischen Institut der Universität Tübingen.
Februar 1982 bis Juni 1982	Mitarbeiter am NHSCI, Research Triangle, Chapel Hill, North Carolina, USA unter Dr. David Josephy: "Computersimulierte ESR - Spektroskopie"

September 1981 bis Juni 1985	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für physikalische theoretische Chemie der Universität Tübingen

Meine akademischen Lehrer waren:

M. Baumann, E. Bayer, G. Gauglitz, J. Gelinek, F. Gönnenwein, E. Haug, E. Haug, M. Grewing, B. Haas, M. Hanack, H. Hagenmaier, V. Hoffmann, R. Hübener, G. Jung, C. Jönsson, E. Kasper, S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, I.-P. Lorenz, O. Lutz, G. Mack, W. Mayer, G. Möllenstedt, R. Mühleisen, H. Müther, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pfister, H. Pommer, W. Rundel, R. Schief, M. Schwenk, F.F. Seelig, G. Staud, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, F. Wahl, H. Wittern, W. Zeil K.-P. Zeller, K. Scheffler.